

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean-Pierre RENOUF

Ingénieur E.S.C.I.L. — Licencié ès-Sciences

Première Thèse

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'AUTODIFFUSION
DANS LES SOLIDES

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 10 Juillet 1964 devant la Commission d'Examen :

MM. M. PRETTRE

Ch. EYRAUD

A. SARAZIN

S. J. TEICHNER

Président

Examineurs

N° d'ordre: 337

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean-Pierre RENOUF

Ingénieur E.S.C.I.L. — Licencié ès-Sciences

Première Thèse

**CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'AUTODIFFUSION
DANS LES SOLIDES**

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 10 Juillet 1964 devant la Commission d'Examen :

MM. M. PRETTE

Ch. EYRAUD

A. SARAZIN

S. J. TEICHNER

Président

Examineurs

UNIVERSITÉ DE LYON - FACULTÉ DES SCIENCES

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON
DOUIN
MOUSSA
GAUTHIER H.

Professeurs Honoraires

MM. LOCQUIN	MM. JAFFARD
de LARAMBERGUE	DOUIN
SOLLAUD	EYRAUD H.
MENTZER	DEJARDIN
MOUSSA	VIRET

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD - BOIDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie	MM. BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PRETTRE	Chimie industrielle	PERES	Physiologie
COURTY	Chimie-Physique	MESNARD	Electronique
KUHNER	Botanique	GRANDMONTAGNE	Physique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée	BOUTILLIER	Minéralogie
PARIS	Chimie minérale	LAFOUCRIERE	Physique nucléaire
AUMERAS	Chimie	DREUX	Chimie organique
COLONGE	Chimie organique	TEICHNER	Chimie industrielle
JANIN	Physique générale	PAVANS de CECCATTY	Zoologie
FLANDRIN	Géologie appliquée	MERLIN	Chimie analytique
BERNARD	Physique industrielle	DUFAY M.	Physique de l'Atmosphère
DUFAY J.	Astronomie	FRAISSE	Mathématiques
NIGON	Zoologie expérimentale	LUBET	Physiologie
GAUTHIER H.	Géologie générale	PHILBERT	Physique nucléaire
WAUTIER	Zoologie	COHEN-ADAD	Chimie
CHOPIN	Chimie biologique	DAVID L.	Géologie générale
CUEILLERON	Chimie	CHANEL	Psychophysiologie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral	MAURY	Méthodes Mathématiques de la Physique
EYRAUD C.	Chimie-Physique appliquée	DEPRAZ	Physique nucléaire
SARAZIN	Physique nucléaire	GAUTHIER J.	Chimie

Professeurs sans chaire

MM. GAUME	Physique	Melle MAITROT	Physique
FERON	Mathématiques	MM. GEVIN	Géologie générale
LAFORGUE	Physique	PONASSE	Mathématiques
LEGAY	Zoologie expérimentale S.P.C.N.	d'INCAN	Physique
UZAN	Physique S.P.C.N.	LEFEBVRE	Mathématiques
CHENEVOY	Géologie appliquée	PERNET	Mathématiques
GINET	Zoologie	CHERY	Physique
ASCH	Physique	BERGEON	Physique C.S.U.
MICHEL P.	Minéralogie	Melle GAUTHERON	Chimie biologique
DUCET	Biologie végétale		

Maîtres de Conférences

Mme ERICSON	Physique générale	MM. MICHEL G.	Biochimie
MM. MARTEL	Mécanique	LEBRETON	Biologie végétale
MATHEU	Mécanique des Fluides	DAVID J.	Biologie animale
ERBEIA	Physique	TOUSSET	Chimie propédeutique
DESCOTES	Chimie organique	FEUVRAIS	Physique Electricité
PICARD P.	Mathématiques	PICARD C.	Mathématiques
LEMOIGNE	Botanique	SCHMITT	Physique M.P.C.
DEMARCO	Géologie générale		

Maître de Conférences adjoint

M. PIERRON Chimie

Conseiller Administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

A Monsieur le Professeur PRETTRE

Correspondant de l'Institut

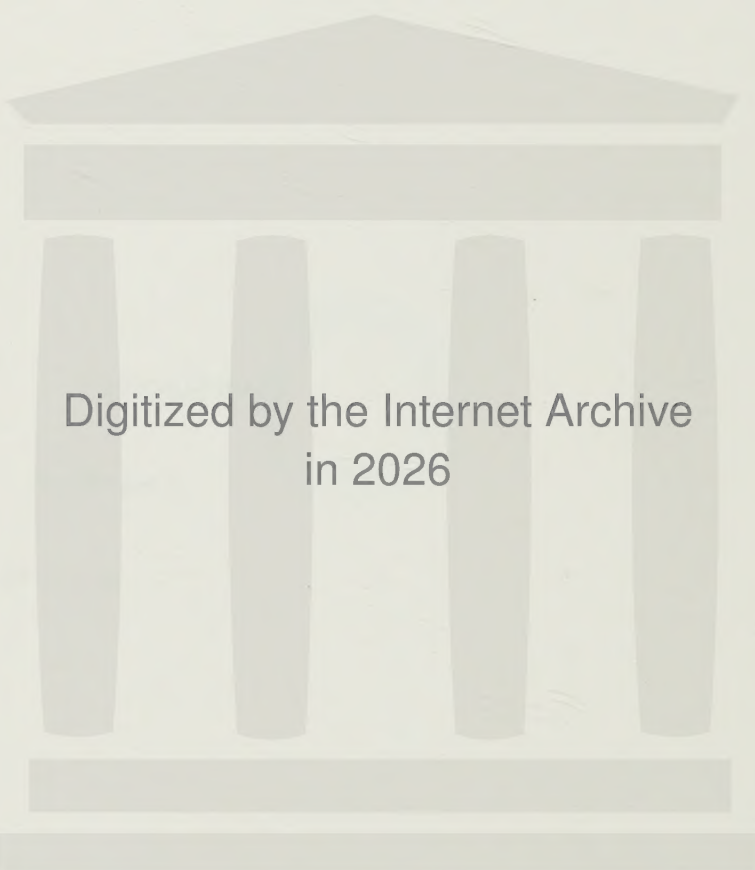
Directeur de l'Institut de Recherches sur la Catalyse

en témoignage de mon respect et de ma vive gratitude.

A MES PARENTS

A MA FEMME

A MON FILS



Digitized by the Internet Archive
in 2026

AVANT - PROPOS

Le présent travail a été effectué, de 1959 à 1964, à l'Institut de Recherches sur la Catalyse à Villeurbanne.

Nous ne saurions l'exposer sans exprimer à son Directeur, Monsieur le Professeur PRETTRE, notre profonde gratitude pour la bienveillance avec laquelle il nous a accueilli dans son laboratoire et pour l'appui constant que nous avons trouvé auprès de lui.

La collaboration entre les différents services de l'Institut de Catalyse a été pour nous un concours précieux. A cet égard, nous nous devons de remercier plus particulièrement MM. CLAUDEL, DEMARQUAY et URBAIN, ainsi que le personnel des Services techniques.

Nous sommes heureux d'exprimer notre sincère reconnaissance à Monsieur W. J. DEISS, Ingénieur au Commissariat à l'Energie Atomique, pour les très nombreux conseils qu'il nous a donnés.

Nous remercions MM. les Professeurs Ch. EYRAUD, A. SARAZIN et S. J. TEICHNER pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de faire partie de notre jury de thèse.

Nous ne saurions oublier également l'aide apportée par plusieurs services du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, ainsi que par le laboratoire du Professeur Ch. EYRAUD.

Nous remercions Monsieur B. IMELIK, directeur de Recherche au Centre National de la Recherche Scientifique, de nous avoir parrainé.

Cette étude a pu être menée à bien grâce à l'appui matériel du Centre National de la Recherche Scientifique, auquel nous témoignons notre très vive gratitude en la personne de son Directeur général, M. JACQUINOT.

Il nous est agréable, enfin, de souligner tout ce que nous devons à nos camarades de laboratoire et de leur dire ici notre amicale gratitude.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION

CHAPITRE I : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

A -	Elaboration du métatitanate de strontium SrTiO_3	6
B -	Préparation des échantillons	13
C -	Appareillage de traitements thermiques	21
D -	Mesures d'activité	24

CHAPITRE II : ETUDES THEORIQUES

I -	Généralités	30
II -	Méthode d'autoabsorption simple	31
III -	Méthode de Krioukov et Zhoukhovitski	37
IV -	Nouvelle méthode	45

CHAPITRE III : RESULTATS EXPERIMENTAUX

I -	Méthode de Krioukov et Zhoukhovitski	48
II -	Détermination du coefficient d'autoabsorption μ de rayonnement β du ^{89}Sr dans SrTiO_3	57
III -	Autodiffusion de ^{89}Sr dans SrTiO_3 en atmosphère normale	66
IV -	Autodiffusion de ^{89}Sr dans SrTiO_3 en atmosphère contrôlée	68
V -	Autodiffusion de ^{110}Ag dans l'argent métallique	69

CHAPITRE IV : DISCUSSION ET CONCLUSION

A -	Validité des méthodes utilisées	72
B -	Mécanisme d'autodiffusion de ^{89}Sr dans SrTiO_3	74

BIBLIOGRAPHIE	79
---------------------	----

ANNEXE I -	83
ANNEXE II -	85
ANNEXE III-	92

INTRODUCTION

La formation des titanates alcalino-terreux par réaction à température assez élevée entre le bioxyde de titane et les carbonates correspondants est étudiée depuis quelques années.

Elle a fait en particulier l'objet d'une étude approfondie de TURLIER (1,2) à l'aide de l'analyse thermique différentielle, de la thermogravimétrie et de l'examen aux rayons X par la méthode de DEBYE-SCHERRER.

A la température où débute la réaction conduisant au métatitanate de baryum BaTiO_3 , 715 °C, on a affaire au processus simple :



C'est seulement au-dessus de 1000 °C qu'interviennent d'autres réactions : l'effet endothermique observable à 1050 °C a été attribué à la réaction :



Ce titanate basique ainsi formé réagissant ultérieurement sur les composés acides, selon le schéma :



Par contre, en ce qui concerne la formation du métatitanate de strontium, les processus réactionnels sont encore mal connus.

Les courbes d'analyse thermique différentielle montrent un comportement différent pour les deux systèmes $\text{BaCO}_3, \text{TiO}_2$ et $\text{SrCO}_3, \text{TiO}_2$: alors que pour le baryum, la réaction se manifeste par un pic endothermique pré-

cèdent celui de la transformation $\gamma \rightarrow \beta$ du carbonate, dans le cas du strontium, la réaction coïncide avec la transformation structurale du carbonate.

Les courbes de perte de poids diffèrent également : dans le cas du strontium, un maximum de réactivité (point d'inflexion), se révèle à une température correspondant à la transformation du carbonate ; rien de tel ne se présente avec le baryum.

Pour expliquer l'absence d'effet HEDVALL (3) dans le cas du baryum et sa présence dans celui du strontium, TURLIER est amené à penser que Sr^{2+} diffuse plus rapidement dans SrTiO_3 que Ba^{2+} dans BaTiO_3 , et peut-être aussi que Ti^{4+} dans chacun des métatitanates. Cette hypothèse semble étayée par le fait suivant : lorsque l'on met en contact deux pastilles, respectivement de BaCO_3 et de TiO_2 , BaTiO_3 se forme préférentiellement sur l'échantillon de carbonate ; le phénomène inverse paraît se produire dans la formation de SrTiO_3 . Toutefois, la masse et le rayon ionique de Sr^{2+} sont intermédiaires de ceux de Ba^{2+} et Ti^{4+} . Il serait alors indispensable d'établir la comparaison entre les autodiffusions de ces trois ions dans les titanates intéressés.

VERDUCH (4, 5) a réalisé les mesures d'autodiffusion du baryum dans le métatitanate de baryum BaTiO_3 en utilisant, soit la méthode de contact d'une pastille marquée et d'une pastille inactive (diffusion d'un milieu semi-infini marqué dans un milieu semi-infini inerte), soit la méthode d'absorption du rayonnement β du traceur diffusant dans une pastille à partir d'une couche mince de métatitanate marqué déposé à la surface de l'échantillon.

Il trouva l'équation d'autodiffusion suivante :

$$D_{\text{Ba}} = 0,8 \cdot e^{-\frac{89.000}{RT}} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

où $D_0 = 0,8$ (facteur de fréquence) et $Q = 89.000$ calories/mole (énergie d'activation).

En 1959, TURLIER (6) commença l'étude de l'autodiffusion du ^{89}Sr dans le métatitanate de strontium en employant la méthode de KRIOUKOV et ZHOUKHOVITSKI (7) (échantillon mince marqué sur une face par une très faible épaisseur de traceur). Il trouva comme équation de diffusion :

$$D_{\text{Sr}} = 4,0 \cdot e^{-\frac{70.000}{RT}} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

observant entre 1200 °C et 1300 °C, des valeurs de D_{Sr} 1000 fois plus fortes environ que celles de D_{Ba} trouvées par VERDUCH.

Nous avons poursuivi cette étude, ce qui nous a conduit à étudier les limites de validité de cette dernière méthode.

Ce travail nous a également amené à expliciter une méthode similaire mais d'exploitation expérimentale plus commode et à comparer les mérites respectifs des méthodes de détermination des coefficients d'autodiffusion par auto-absorption simple du rayonnement β du traceur ou selon la méthode élaborée par KRIOUKOV et ZHOUKHOVITSKI.

La première partie de notre exposé fera entrevoir tous les problèmes technologiques rencontrés lors de ces études d'autodiffusion dans les céramiques de métatitanate de strontium : élaboration de SrTiO_3 , préparation des échantillons, appareillage de traitements thermiques, mesures d'activité.

La deuxième partie traitera des études théoriques de l'autodiffusion par la méthode de KRIOUKOV et ZHOUKHOVITSKI, ainsi que par la méthode en semi-infini.

La troisième partie, essentiellement expérimentale, donnera un aperçu sur l'étude du coefficient d'autoabsorption de ^{89}Sr dans SrTiO_3 , sur la forme numérique de l'équation de diffusion de ^{89}Sr dans SrTiO_3 (méthode d'autoabsorption du rayonnement β de ^{89}Sr) et sur l'autodiffusion de ^{110}Ag dans l'argent pur métallique (variante de la méthode de KRIOUKOV et ZHOUKHOVITSKI).

o

o o

o

- CHAPITRE I -

-o-o-

- TECHNIQUES EXPERIMENTALES -

A - ELABORATION DU METATITANATE DE STRONTIUM -

Nous avons utilisé un métatitanate de strontium préparé à partir de produits très purs. Signalons qu'au cours de ce travail, une nouvelle méthode d'obtention d'un titanate de strontium, non seulement d'une très grande pureté, mais également parfaitement stoechiométrique a été proposée par GORINA (8) : décomposition de l'oxalate double de strontium et de titane. Cette obtention rappelle celle envisagée par différents chercheurs pour la préparation du métatitanate de baryum (9). Désirant comparer nos résultats avec ceux proposés par VERDUCH sur le métatitanate de baryum, nous avons préféré continuer à utiliser la même méthode de préparation que cet auteur.

I - Matières premières et élaboration du mélange.

1) Le carbonate neutre de strontium cristallise dans le système orthorhombique à température ambiante (10) et se transforme en variété hexagonale à 925 °C. Il se dissocie sous l'action de la chaleur vers 1270 °C sous pression normale :



Nous avons utilisé le carbonate neutre de strontium MERCK, qualité "pro analysi".

2) Le bioxyde de titane a été obtenu très pur grâce aux opérations suivantes :

- Préparation de tétrachlorure de titane distillé suivant une méthode perfectionnée (11) qui s'inspire des travaux de BILLY (12). (Le chlorure ferrique, les chlorures minéraux et organiques sont presque complètement éliminés ainsi que le montrent l'analyse chimique et l'analyse en spectrométrie d'arc continu (13).

- Hydrolyse de TiCl_4 (14) (le mélange est refroidi afin d'éviter toute élévation de température).

- Filtration, lavage et séchage à 107 °C du précipité obtenu.

- Calcination à 800 °C.

- Elimination du chlore libre par un nouveau lavage.

- Calcination à 1000 °C.

a) Analyse chimique.

Nous avons décelé la présence de fer en utilisant la colorimétrie au ferrocyanure de potassium après attaque par un mélange d'acide sulfurique et de sulfate d'ammonium.



Spectre 1



Spectre 2

Fig. 1

L'emploi d'une solution étalon de fer ($P=0,1 \text{ mg/cm}^3$) nous a montré que la teneur en fer de l'échantillon était très largement inférieure à $0,01 \text{ mg/cm}^3$.

b) Analyse spectrographique.

Les résultats précédents ont été confirmés par spectrographie d'émission où la présence de fer n'a été décelée qu'à l'état de traces comme le montre le spectre 1 de la figure 1.

3) L'obtention du métatitanate de strontium s'effectue en deux étapes, suivies de contrôles chimiques et spectrographiques.

a) Elaboration du mélange.

Nous nous sommes inspirés des travaux de TURRIER (1) qui ont montré l'importance des opérations mécaniques de mélange des solides pour le déroulement de leurs réactions chimiques ultérieures.

Les meilleurs résultats avaient été obtenus en mélangeant le carbonate de strontium et le bioxyde de titane dans une bouteille de polythène placée sur deux rouleaux qui la faisaient tourner lentement. Cette bouteille contenait des billes de corindon, préférées aux billes de verre dont l'usure était trop rapide.

Ce broyeur à boulets a été perfectionné en remplaçant le moteur universel par un moteur Hély type 10 de $1/8 \text{ CV}$ comprenant trois parties : le moteur proprement dit, un régulateur centrifuge et un démultiplicateur. Le régulateur centrifuge permet d'ajuster la vitesse de rotation du broyeur à la viscosité du mélange afin que les boules de corindon tombent effectivement les unes sur les autres durant l'opération de mélange. La durée du broyage et du malaxage des produits est de 30 heures.

Le mélange est ensuite placé dans un cristalliseur, évaporé à sec dans une étuve, puis tamisé. (Tamis, ouverture 0-100).

b) Formation de SrTiO_3

La poudre obtenue est placée dans une capsule en platine afin de faire réagir les constituants durant deux heures à 1200°C selon la réaction :



Cette opération est répétée trois à quatre fois pour rendre la réaction complète, le produit étant à chaque fois broyé et tamisé pour changer les interfaces réactionnelles. Les titanates basiques sont ainsi complètement transformés en métatitanates.

c) Analyses chimiques

L'analyse chimique a été conduite comme indiquée par CLABAUGH (9) : après avoir dissous une quantité connue de métatitanate de strontium dans de l'acide chlorhydrique concentré, on sépare l'insoluble de la solution obtenue. Cette opération s'effectue dans un matras KJELDAHL, un peu d'eau distillée étant ajoutée au mélange lorsque la coloration jaune a disparu.

La proportion d'insoluble est inférieure à 1 %, représentant de l'oxyde de titane en excès : l'ion Ti^{4+} est caractérisé par l'eau oxygénée.

Le strontium et le titane sont dosés dans la partie soluble.

- En présence d'un agent complexant (E.D.T.A.), Sr^{2+} est précipité sous forme de sulfate par une solution de sulfate d'ammonium et dosé par gravimétrie.

- Après acidification du filtrat, Ti^{4+} est précipité par une solution de cupferron et dosé également par gravimétrie.

Cette méthode nous a montré que le métatitanate de strontium employé était stoechiométrique ($1 < \frac{Sr}{Ti} < 1,01$).

d) Analyse spectrographique.

L'analyse spectrographique effectuée sur 0,5g de $SrTiO_3$ finement broyé, mélangé intimement à 0,5g de poudre de graphite nous a donné les raies caractéristiques représentées sur le spectre 2 de la figure 1.

Ont été identifiées à l'état de très faibles traces, les impuretés suivantes : Ba, Al, Mg, Si, Na et Fe. Leurs concentrations sont inférieures à 10 parties par million.

e) Analyse par radioactivation.

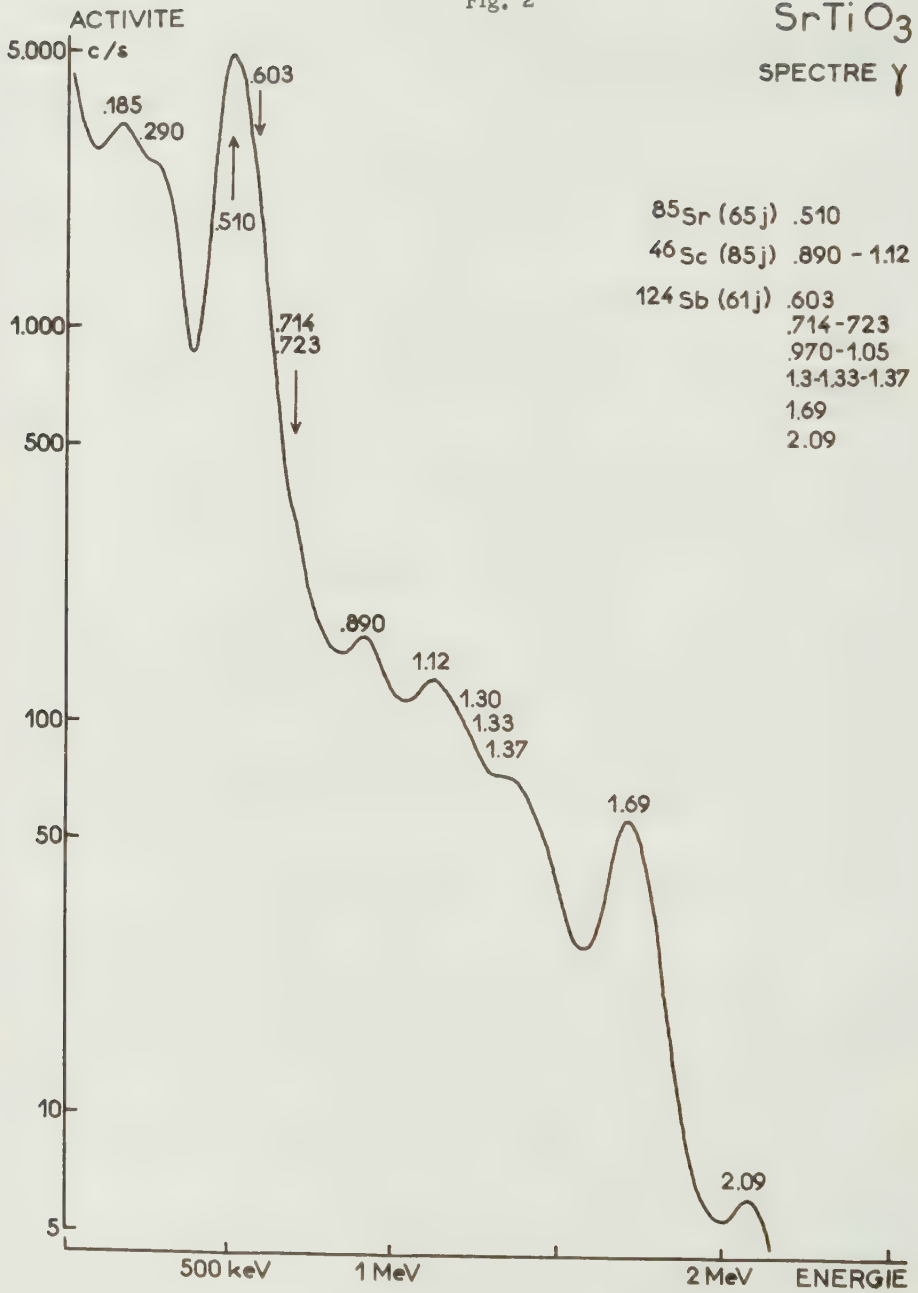
Nous avons essayé d'étudier le degré de pureté du métatitanate de strontium à l'aide de l'analyse par activation aux neutrons et spectrométrie. Nous disposons pour cela, d'un spectromètre γ monocanal classique muni d'un cristal d'iodure de sodium activé au tellure (diamètre de 38 mm et épaisseur de 25mm).

Les énergies des pics obtenus ont été déterminées à partir d'une série de quatre étalonnages : ^{137}Cs , ^{59}Fe , ^{60}Co et ^{226}Ra . Ces sources permettent d'étalonner en MeV l'axe des abscisses de la fig. 2. Cette dernière représente les spectres obtenus pour trois pastilles irradiées de $SrTiO_3$:

Pastille n° 1 : échantillon fritté normal.

Pastille n° 2 : échantillon fritté après deux pastillages.

Fig. 2



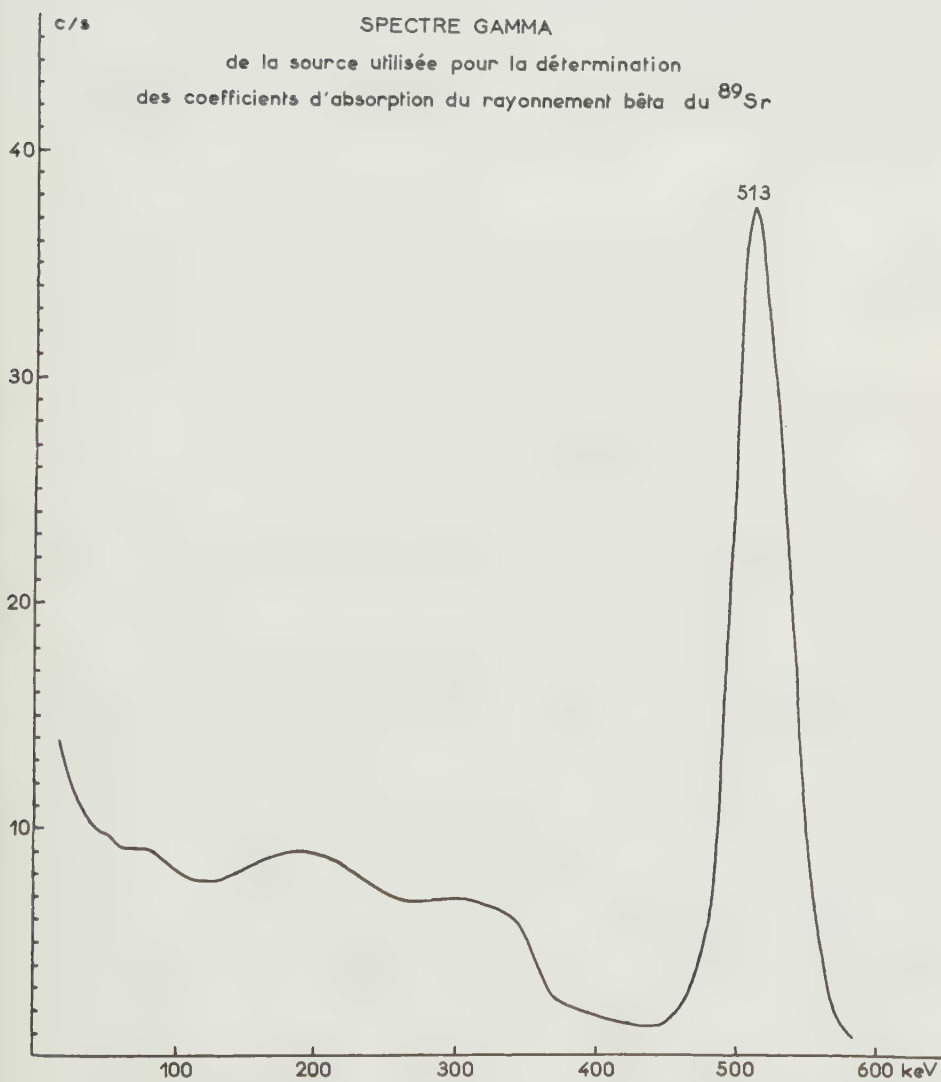


Fig. 3

Pastille n° 3 : échantillon fritté, puis meulé en surface.

(La pastille n° 2 devait montrer l'arrachement possible de micro-copeaux d'acier après pastillage).

La présence de scandium ^{46}Sc et d'antimoine ^{124}Sb montrent l'existence de ^{45}Sc et de ^{123}Sb à l'état de traces dans SrTiO_3 .

^{46}Sc de période 84 jours, visible par les deux pics à 0,890 MeV et 1,12 MeV nous a empêché d'observer le fer ^{59}Fe (pics à 1,10 et 1,29 MeV et période de 45 jours) provenant de ^{58}Fe . Le scandium ^{46}Sc a en effet un pourcentage isotopique 300 fois plus fort et une section efficace 25 fois plus grande.

La présence d'antimoine ^{124}Sb de période 61 jours est visible par les deux pics à 1,69 MeV et 2,09 MeV (15).

Le pic à 0,510 MeV représente la contribution du ^{85}Sr .

4) Elaboration du produit servant au marquage.

a) Le traceur.

Le Service des Radioéléments Artificiels du Commissariat à l'Energie Atomique nous a fourni du carbonate de strontium préparé en irradiant durant 100 à 200 heures du carbonate de strontium à un flux de $1,7 \text{ à } 2,10^{13} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$.

Toutefois, le spectre γ du traceur nous a montré la présence de ^{85}Sr de période 65 jours, ce dernier étant représenté fig. 3 par un pic unique à 0,513 MeV. Cet émetteur γ aurait pu fausser nos résultats en mesurant les activités à l'aide d'un compteur GEIGER-MÜLLER. En fait, il n'en est rien ainsi que nous le verrons dans un chapitre ultérieur (16).

b) Préparation de $^{89}\text{SrTiO}_3$.

Du carbonate neutre de strontium $^{89}\text{SrCO}_3$ et du bioxyde de titane sont mélangés en quantités équimoléculaires. Le titanate marqué au ^{89}Sr s'obtient alors de la même façon que le métatitanate non marqué.

Il a été nécessaire d'étudier d'une façon approfondie le frittage, la densité, le meulage, la mesure des épaisseurs et le marquage des céramiques utilisées. Chacune de ces opérations exige en effet une grande reproductibilité afin d'influencer le plus faiblement possible les valeurs des coefficients d'autodiffusion cherchés. Ainsi que nous le verrons au début du chapitre III, toutes les conditions n'ont cependant pu être remplies dans le cas de SrTiO_3 pour employer la méthode de KRIOUKOV et ZHOUKHOVITSKI.

I - FRITTAGE

On peut distinguer deux phases dans ce processus : la première est caractérisée par la formation de liens entre les particules et la seconde par l'élimination des pores. Ces deux phases ne sont pas très nettement différenciées car la densification se produit même durant la première étape.

Le résultat final est la somme de différents phénomènes tels que l'écoulement visqueux ou plastique, l'évaporation suivie de condensation, la diffusion en volume et la diffusion superficielle.

Dans notre cas, cette opération, déjà étudiée par L. EYRAUD (17) puis reprise par TURLIER (1) nous a paru devoir être améliorée pour satisfaire notre recherche d'échantillons polycristallins doués de hautes qualités mécaniques.

Le titanate de strontium est passé au tamis SAULAS et Cie RF 11-501 ouverture 0-100. La poudre obtenue est malaxée avec du collodion (18) en solution éther-alcool éthylique, étuvée, broyée et tamisée comme précédemment.

Une presse Optica et une matrice en acier traité (19) permettent de fabriquer des pastilles de 1 à 10 mm d'épaisseur et de 21 mm de diamètre, la pression appliquée durant trois minutes étant de 450 kg/cm^2 .

Le frittage s'effectue dans un four ADAMEL CT-2-1500 permettant une montée de température de 500°C/h et un refroidissement de 150°C/h . Nous avons fritté les pastilles à 1400°C durant 2 heures (20). Un premier palier vers 100°C permet de volatiliser le liant avant décomposition, évitant ainsi des inclusions de carbone ou des trous à l'intérieur des céramiques.

Les échantillons sont souvent posés sur une sole en platine avec support en corindon ; nous avons préféré une sole en oxyde de zirconium ZrO_2 , voulant ainsi éviter un éventuel dépôt de platine sur les échantillons en cours de frittage. En effet, un point brillant sur l'un de ceux-ci a pu être identifié à l'aide d'une microsonde de CASTAING (21) comme étant un grain de platine. Ceci est surtout gênant pour les mesures de diffusion par la méthode d'autoabsorption simple

(ou en semi-infini), d'autant plus qu'il semblerait que le rapport $\frac{\text{TiO}_2}{\text{SrO}}$ soit perturbé autour de ce grain de platine.

Dans cette méthode de décroissance superficielle les éprouvettes doivent être très épaisses (5,0 à 10,0 mm). Dans ces conditions, une matrice à double effet serait nécessaire afin d'homogénéiser la pression à l'intérieur des comprimés.

En réalité puisque la diffusion n'est étudiée qu'au voisinage d'une seule face, on peut, en première approximation et à condition de toujours employer le même côté des éprouvettes, utiliser une matrice à simple effet.

II - DENSITE DES ECHANTILLONS

Ces mesures ont été effectuées à l'aide d'un pycnomètre à débordement. Le liquide choisi est le benzène. L'échantillon étudié est tout d'abord désorbé sous vide.

Différentes pesées permettent ensuite de connaître la densité absolue avec grande précision, puis la densité apparente (22). La température du pycnomètre est ramenée à 25 °C avant chaque pesée.

Les résultats suivants ont été trouvés à partir d'un échantillon choisi au hasard pesant 3 grammes :

Densité absolue : 5,06

Porosité apparente : 16,1 %

Densité apparente : 4,24

Porosité totale : 16,2 %

Porosité fermée : 0,1 %

Le volume moléculaire, calculé d'après les données structurales (23) étant de $59,4 \text{ \AA}^3$, la densité théorique est donnée par l'expression :

$$d_{th} = \frac{183,53}{6,023 \cdot 10^{23} (3,90)^3 10^{-24}}$$

en prenant : Ti = 47,90

Sr = 87,63

O = 16

d'où : $d_{th} = 5,14$

La densité mesurée de nos échantillons représente donc 98,5 % de la densité théorique du métatitanate de strontium.

SrTiO_3 a une structure du type "pérovskite" (24, 25) comme le montre la figure 4.

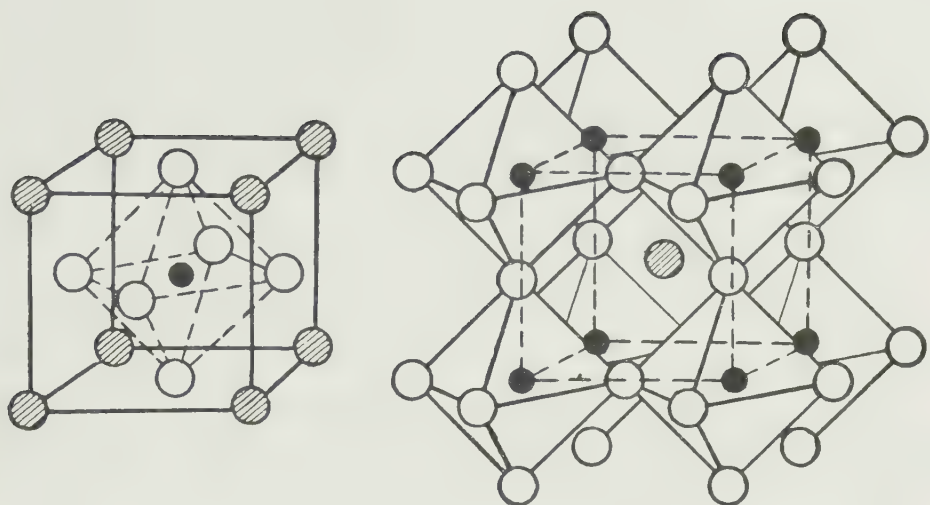


Fig. 4

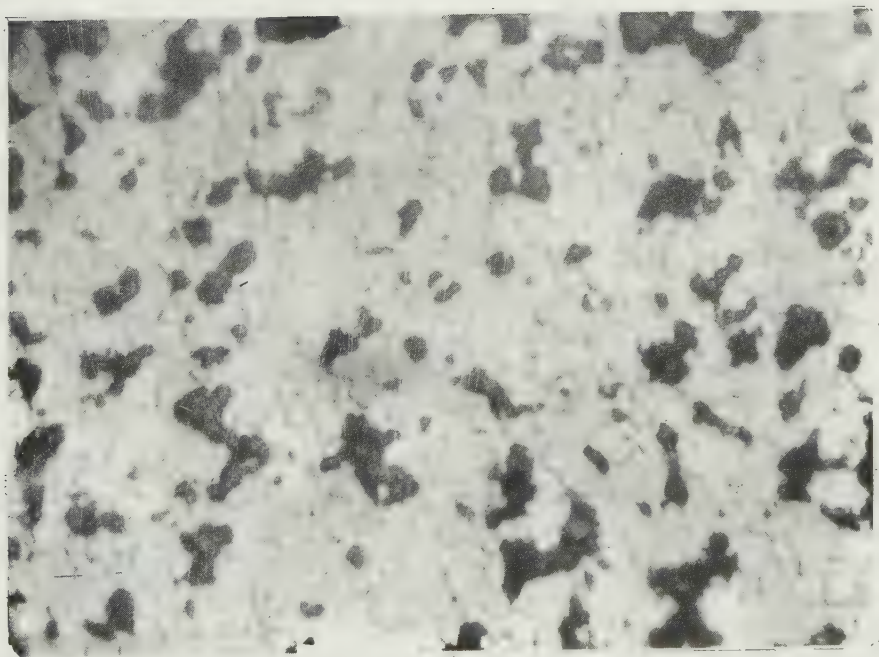


Fig. 5

Le titane possède la coordination 6 par rapport à l'oxygène.

La figure 5 est la photomicrographie d'une céramique prise au hasard. Le grossissement est de 800. La porosité semble plus importante qu'en réalité, les pores ayant très certainement été agrandis durant le polissage. L'attaque a été effectuée avec une solution très étendue d'acide fluorhydrique.

III - MEULAGE

Dans le cas de la méthode de KRIOUKHOV et ZHOUKHOVITSKI, ce problème est très complexe. L'épaisseur l doit être la plus petite possible ainsi que $\frac{dl}{l}$.

Les premiers meulages furent effectués à la main à l'aide de papiers émeri de granulométrie de plus en plus fine. Nous avons pu ainsi obtenir des échantillons d'épaisseur faible (jusqu'à 150 microns) mais très irrégulière.

Nous avons alors utilisé différents modes de meulage classique :

1) Diameule M à grains très fins montée sur une meule CODIMA. L'échantillon est collé à l'aide de baume de Canada sirupeux sur un barreau d'acier rectifié. Ce barreau est animé d'un mouvement de va et vient entraînant l'échantillon devant la couronne diamantée. Le lubrifiant est une huile soluble. La céramique est ensuite décollée au toluène.

2) Meule Norton en carborandum très fin montée sur un appareillage IIP. L'échantillon est collé, comme précédemment, sur un plan rectifié.

3) Abrasion à la main à l'aide de poudres Emeri Naxos 100 et 10 Met de poudre de carbure de tungstène.

4) Meulage sur appareillage Norton des pastilles coulées dans une matière durcissable (Rhodester + Butanox + Octoate de cobalt). Finition sur polisseuse métallographique.

Ces différents procédés ne nous ont pas permis d'obtenir des échantillons d'épaisseur faible sans écailllements.

La tronçonneuse à fil AUTHIER-BERNAD de la Société ALBA, particulièrement étudiée pour la coupe des monocristaux sans perturbation sensible du réseau cristallin, a attiré notre attention : 2 h 30 sont nécessaires pour découper des céramiques de SrTiO_3 d'un diamètre de 16 mm. Dans notre cas précis, des études approfondies seraient nécessaires pour améliorer la planéité mais cette solution présente l'avantage d'obtenir, en une seule coupe, 40 lamelles (avec la tronçonneuse multifils). Dans chaque cas, l'échantillon à découper est guidé perpendiculairement à la trame se déplaçant dans une glissière. Il est appliqué sur cette trame de fils selon une pression réglable.

La trame est animée d'un mouvement alternatif variable par inver-

sion du sens de rotation. L'ensemble trame-échantillon travaille dans un milieu abrasif obtenu par arrosage automatique des fils à l'aide de carborandum de granulométrie convenable en suspension dans une solution.

Par contre, la tronçonneuse à disque diamanté MEYER et BURGER type T-S-3, de cette même société, semble être l'appareillage idéal.

Cette machine de très grande précision est conçue spécialement pour le sciage automatique du germanium et du silicium (fabrication des transistors) ainsi que pour le tronçonnage des matériaux tels que : quartz, rubis, saphir, verre, carbure de tungstène, céramiques

L'échantillon à découper est collé sur une plaque en laiton à l'aide d'un ciment spécial. Cette plaque est vissée sur une table de positionnement de très grande précision ($0,02^\circ$). Les mouvements transversal et longitudinal de la table sont commandés hydrauliquement. La vitesse du mouvement longitudinal se règle par bouton 0-1,5 mm/mn. Les colonnes de guidage pour ce déplacement sont protégées par des soufflets.

Le montant de l'avance transversale qui détermine l'épaisseur des tranches coupées, est réglable par un bouton rotatif de 0 à 4 mm. Un trait sur le tambour correspond à 0,005 mm. La vitesse de l'avance est variable.

Le lubrifiant, après épuration, se répartit sur le disque de coupe grâce à des buses latérales.

Nous avons pensé pouvoir résoudre ce problème de découpage ou d'abrasion par nos propres moyens :

L'appareillage que nous avons représenté par la figure 6 a été construit en collaboration avec l'Atelier de l'Institut de Recherches sur la Catalyse. Il nous a permis de diminuer $\frac{dl}{l}$ jusqu'à 2 %. Cependant les échantillons n'ont pu être abrasés en-dessous de 250 microns d'épaisseur. Au-dessous de cette valeur, les bords des pastilles présentaient des écailllements gênant le marquage, donc inutilisables en diffusion.

L'échantillon à abraser est maintenu entre deux meules diamantées D et F au moyen d'une fine couronne solidaire de la meule supérieure F.

Le roulement B permet un déplacement vertical et circulaire de l'équipage comprenant la vis micrométrique A. Cette dernière permet de régler l'épaisseur des échantillons à abraser.

Le passage C donne la possibilité au fluide entraînant les déchets d'abrasion d'être rejeté à l'extérieur du dispositif de meulage.

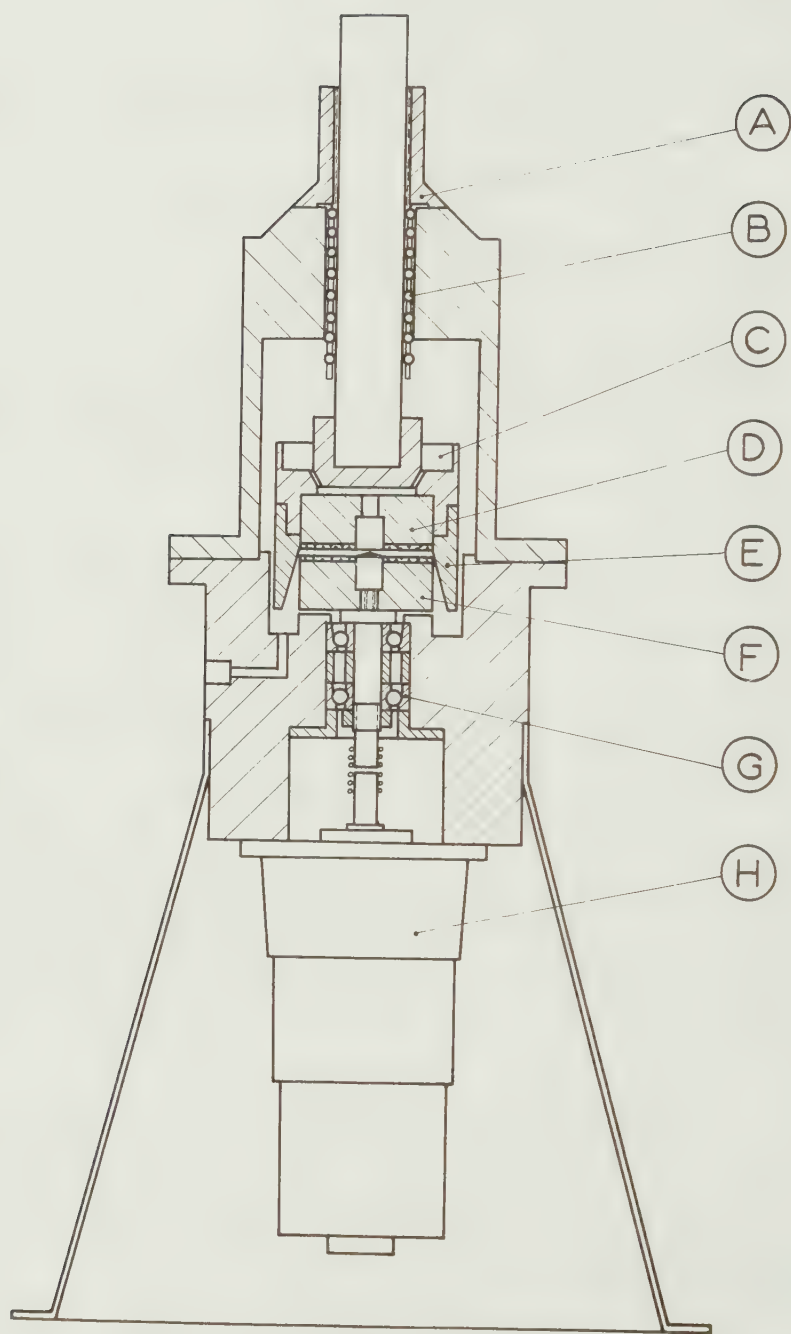


Fig. 6

Le roulement de haute précision G et le moteur H (ce dernier pouvant atteindre des vitesses voisines de 10 000 tours/minute) font tourner la meule inférieure.

Les résultats sont très reproductibles et ont permis d'obtenir rapidement des échantillons d'épaisseur $l = 300$ microns. Les meules à support en bakélite, bien qu'excellentes, ont été provisoirement abandonnées, leur usure étant extrêmement rapide.

Un régulateur centrifuge peut être adjoint au moteur universel afin de faire varier sa vitesse sans diminuer le couple-moteur.

IV - MESURE DES EPAISSEURS

Nous devons déterminer avec grande précision l'épaisseur de nos échantillons et connaître également leur état de surface.

a) Mesure des épaisseurs :

Nous avons utilisé un Mikrokator suédois CEJ type 510-8 sensible au $1/10$ de micron. Désirant effectuer nos expériences sur des échantillons de 270 à 300 μ d'épaisseur, nous avons adjoint à l'appareil un jeu de cales de très haute précision : 1,700 ; 1,710 ; 1,720 ; et 2,000 mm. Le zéro de l'appareil étant obtenu avec la cale de 2,000 mm, il suffit de prendre la cale complémentaire de l'épaisseur de l'échantillon pour se trouver le plus près possible de 2,000 mm. Les mesures se font par pointés successifs, cales et échantillons préalablement portés à la même température étant posés sur une table à rainures. Un système de levier permet de faire glisser très facilement l'ensemble à mesurer en dessous de la touche de mesure en rubis.

b) Etat de surface :

L'appareil utilisé est un TAYLOR HOBSON. Les amplifications sont de 100 en abscisses et de 5 000 en ordonnées. Ainsi, un centimètre sur le papier d'enregistrement représente 2 microns en ordonnées.

Les figures 7a et 7b représentent un enregistrement, le long d'un diamètre, d'un échantillon abrasé à l'aide d'une meule support bakélite et d'un autre abrasé avec une meule support acier. L'excellente planéité nous a conduit à ne pas polir les échantillons après meulage, cette opération très délicate conduisant souvent à diminuer la qualité de la planéité.

V - MARQUAGE

Nous avons essentiellement employé des moyens mécaniques. Les meilleurs résultats ont été obtenus à l'aide d'un pinceau. Le métatitanate de strontium marqué est pulvérisé, puis placé dans un pèse-filtre rempli d'eau distillée.

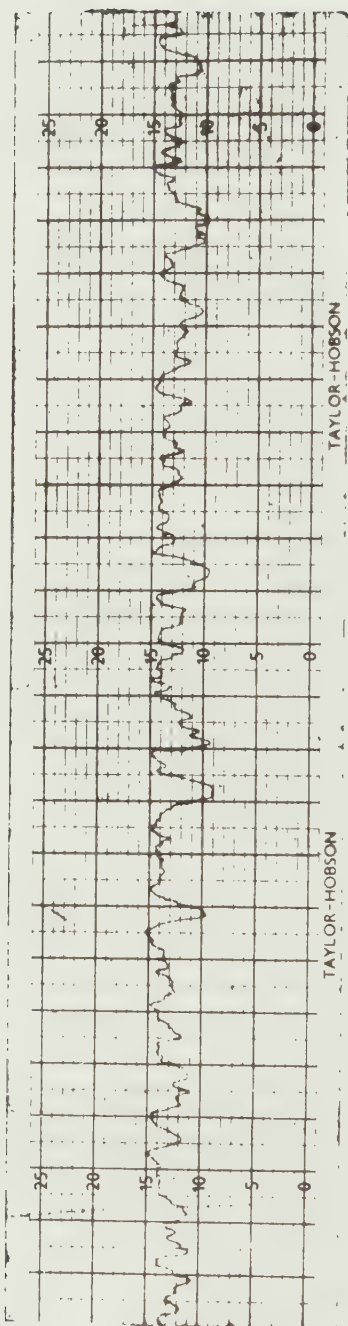


Fig. 7 A

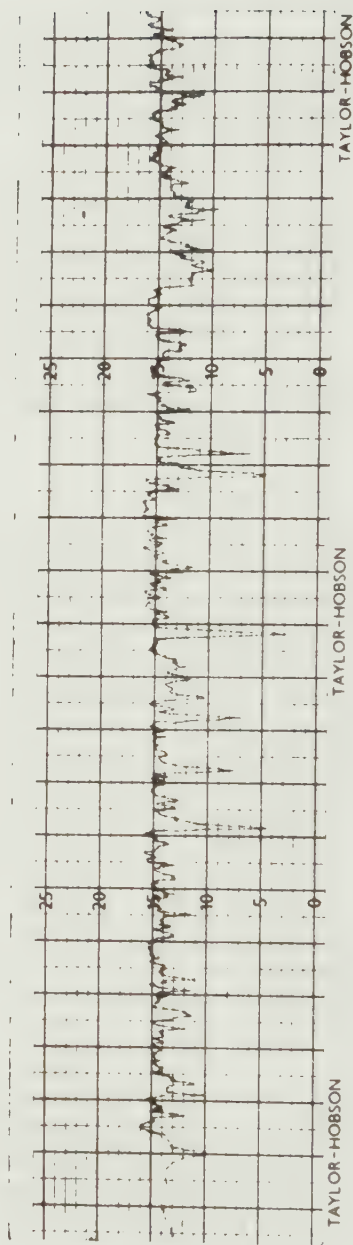


Fig. 7 B

Un petit pinceau humecté avec la solution devenue claire après décantation mais chargée de très fines particules de $^{89}\text{Sr TiO}_3$, sert à marquer l'une des faces des échantillons.

Le contrôle de la bonne homogénéité du dépôt a été effectué par autoradiographie simple en employant un film Kodirex.

C - APPAREILLAGE DE TRAITEMENTS THERMIQUES -

1) Fours.

Nous avons utilisé un four ADAMEL à cycle thermique imposé, type CT-1500°C-2. La puissance approximative à chaud est de 1750 watts et le diamètre intérieur du tube-laboratoire de 22 mm.

Ce dernier, en alumine frittée, supporte l'enroulement chauffant composé d'une résistance en platine rhodié à 20 % de diamètre 65/100 mm. La dilatation de ce tube permet d'obtenir directement la régulation du four, en actionnant le microcontact d'un relais commandant l'alimentation du four en tout ou rien.

Il est possible d'obtenir une montée, un palier de température et un refroidissement suivant la loi désirée. Les gabarits matérialisant nos lois de chauffe permettent des montées de 250°C/h et 500°C/h, des refroidissements de 150°C/h et 300°C/h, les paliers pouvant varier suivant les besoins expérimentaux.

Dans nos conditions d'emploi, la zone d'égale température au centre du four est longue d'environ 5 cm et son maintien est précis à $\pm 1,5^\circ\text{C}$. Ceci est nécessaire car $\frac{dD}{D} = \frac{Q}{RT} \frac{dT}{T}$

2) Enregistrement et Mesure de Température.

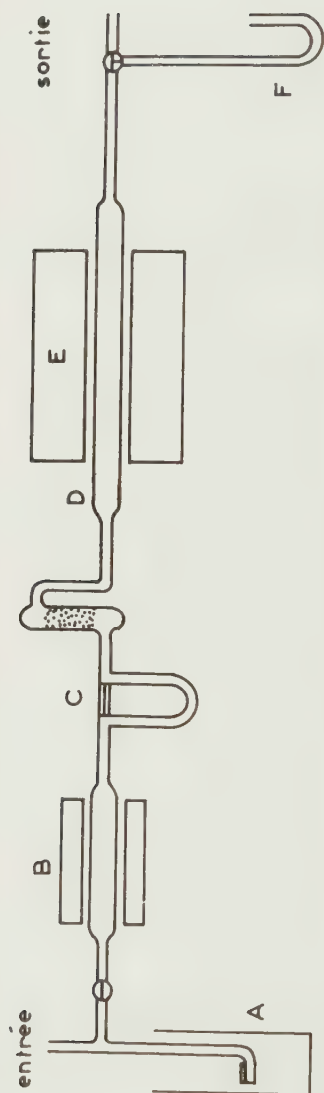
Afin de surveiller la marche du four pour une température donnée et mesurer la valeur absolue de cette dernière à l'intérieur du tube-laboratoire, nous avons choisi d'enregistrer avec précision la force électromotrice d'un thermocouple.

a) Thermocouples

Tous les thermocouples sont en platine-platine rhodié à 10 %. Ces couples sont en effet ceux pour lesquels la loi de variation de la force électromotrice en fonction de la température est la mieux connue (26). En absolu, la température peut être connue à $\pm 2^\circ\text{C}$. Les thermocouples ont été très régulièrement remplacés afin d'éviter toute usure de la soudure chaude.

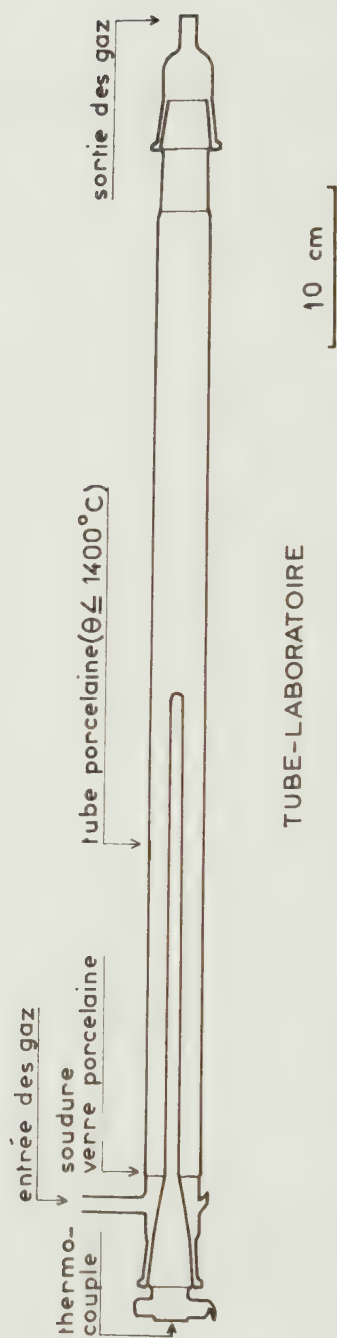
b) Décaleur d'origine

Afin de rester toujours sur la sensibilité 1mv, nous avons intercalé



DISPOSITIF DE TRAVAIL EN ATMOSPHERE CONTROLEE

Fig. 8



TUBE-LABORATOIRE

Fig. 9

dans le circuit de mesure un décaleur d'origine TACUSSEL de très haute précision, type D 18, permettant de mettre en opposition 18 mv de mv en mv et cela avec une précision relative de l'ordre du 2/1000 au plus.

c) Enregistreur

L'enregistreur suiveur de spot à galvanomètre antivibratoire incorporé est un "graphispot" SEFRAM type GRVAT. Il est caractérisé par une sensibilité maximale au courant de 10^{-8} A/mm et une résistance interne faible pour les mesures de courant. En millivolt-mètre, sa résistance interne est de 0,4 Mégohms/V. Il est donc parfaitement adapté pour des mesures de tension dans des circuits de faible résistance tels que les thermocouples.

Un circuit auxiliaire permet d'inscrire toute indication utile pour la lecture de l'enregistrement.

Nous avons choisi un ensemble d'inscription composé d'un chariot sur lequel est monté un style permettant d'inscrire la courbe d'enregistrement sur un papier paraffiné de 250 mm de large. Les vitesses de déroulement vont de 1,2 à 300 mm/mn. Avec cet ensemble, un Δt de 1°C correspond à environ 3mm dans notre domaine d'étude.

3) Installation pour expériences de diffusion en ATMOSPHERE CONTROLEE.

Elle est représentée sur la figure 8. Elle assure :

- une purification du gaz employé.
- un débit constant .
- des expériences de diffusion aussi longues que dans l'air .

a) Purification du gaz inerte

L'argon utilisé, fourni par l'Air Liquide avec une indication A = 99,995 % est déjà très pur. L'analyse au spectrographe de masse donne comme impuretés :

Oxygène : moins de 10 ppm en se basant sur le pic de masse 28 attribué à l'azote N_2 .

Eau : moins de 8 ppm.

Il est cependant nécessaire de pousser plus loin la purification de ce gaz.

Une vanne A, un four à cuivre B, un piège C, une colonne à zéolithes composent notre premier dispositif amenant le gaz purifié dans le tube laboratoire D. Il permet d'obtenir de l'argon exempt d'oxygène et d'abaisser la teneur en eau à 5 ppm maximum jusqu'à 1300°C (mesure effectuée au ppm-mètre).

Le cuivre, sous forme de tournure, garnit un tube Pyrex chauffé à 350 °C.

Le zéolithe employé est du type 5 A Omnium Carbide sous forme de granules de 1,6 mm de long. Il est placé dans un tube en porcelaine "Pythagoras" semblable au tube-laboratoire proprement dit,

Cette colonne à zéolithes peut être régénérée en la portant à 250°C au moyen d'un enroulement chauffant composé d'une résistance en kantal sur support d'amiante.

Cependant, cette purification ne nous a pas semblé suffisante. Afin de travailler en-dessous de 1 ppm pour l'oxygène et l'eau, nous avons également employé l'épurateur de gaz SOMEREC type 100.

Cet épurateur élimine l'oxygène et l'humidité par réaction avec du magnésium à l'état de vapeur, la cartouche de magnésium étant portée à 800°C au moyen d'un four en acier inoxydable de forte épaisseur.

Travaillant sous un courant d'argon de très faible débit, nous avons été dans les meilleures conditions d'utilisation de cet épurateur.

b) L'enceinte à diffusion

Elle est schématisée par la figure 9. Elle se compose :

α) d'un tube en porcelaine "Pythagoras" permettant de travailler théoriquement jusqu'à 1400°C. En fait, le palier le plus élevé a été de 1325 °C. Au-delà, le tube devient poreux.

β) d'une canne pyrométrique en quartz translucide avec des conduits bifilaires également en quartz.

γ) de deux tubulures permettant l'entrée et la sortie du gaz inerte. Elles sont portées par des rodages en "Pyrex", eux-mêmes soudés directement à la porcelaine. La longueur du tube a été calculée de façon que ces soudures ne chauffent pas en cours d'expérience.

δ) d'une cuillère en platine iridié à 30 % afin de pouvoir aisément enfourner et défourner l'échantillon.

D - MESURES D'ACTIVITE

Disposant d'un émetteur β , ^{89}Sr , on a mesuré les activités au compteur de Geiger-Müller Tracerlab TGC-2 (fenêtre en mica d'épaisseur peu différente de 2 mg/cm²) avec un passeur manuel assurant une bonne reproductibilité

de la géométrie d'ensemble. Le rayonnement γ du ^{85}Sr contribue si peu aux activités qu'il rentre pour une part infinitésimale dans les erreurs de mesure.

Le mouvement propre est de l'ordre de 11 à 12 coups par minute. L'électronique associée est un ensemble de comptage classique : Haute tension SAIP HT 4 A, tiroirs TU2, T2D1, TND1 et TA1 de l'Electronique Appliquée.

Nous cherchons la meilleure précision possible, ce qui nous a conduit à utiliser les conditions optimales en ce qui concerne la précision statistique de comptage, l'efficacité du tube et le temps de résolution globale de l'installation.

a) Précision statistique :

Le nombre minimal de coups comptés par mesure est de 40.000, assurant une précision relative supérieure à 0,5 %. La période assez longue de ^{89}Sr (27) permet en effet des temps de comptage assez longs.

b) Efficacité du tube :

La caractéristique $\frac{N}{V}$ où N est le nombre de coups par minute et V la différence de potentiel appliquée est vérifiée pour chaque compteur.

On obtient une courbe du type de celle représentée par la figure 10. D'autre part, avant et après chaque mesure, nous avons fait un comptage à l'aide d'un étalon d'oxyde d'uranium U_3O_8 , le nombre total de coups étant toujours supérieur à 40.000. Nous avons également déterminé le temps de mise sous tension nécessaire pour qu'ensuite, on n'observe plus de variation de l'activité mesurée. Il est variable et de l'ordre de quelques minutes. Ce phénomène est d'ailleurs lié au temps de résolution.

c) Mesure du temps de résolution (28, 29, 30, 31) :

α) Par décroissance de l'indium 116, ^{116}In .

De l'indium 115, ^{115}In , est irradié par un flux de neutrons thermiques, conduisant à la réaction :



Ces neutrons thermiques provenaient de la réaction :



effectuée à l'accélérateur Van de Graff du Centre de Recherches de Physique Nucléaire de Lyon.



Fig. 10

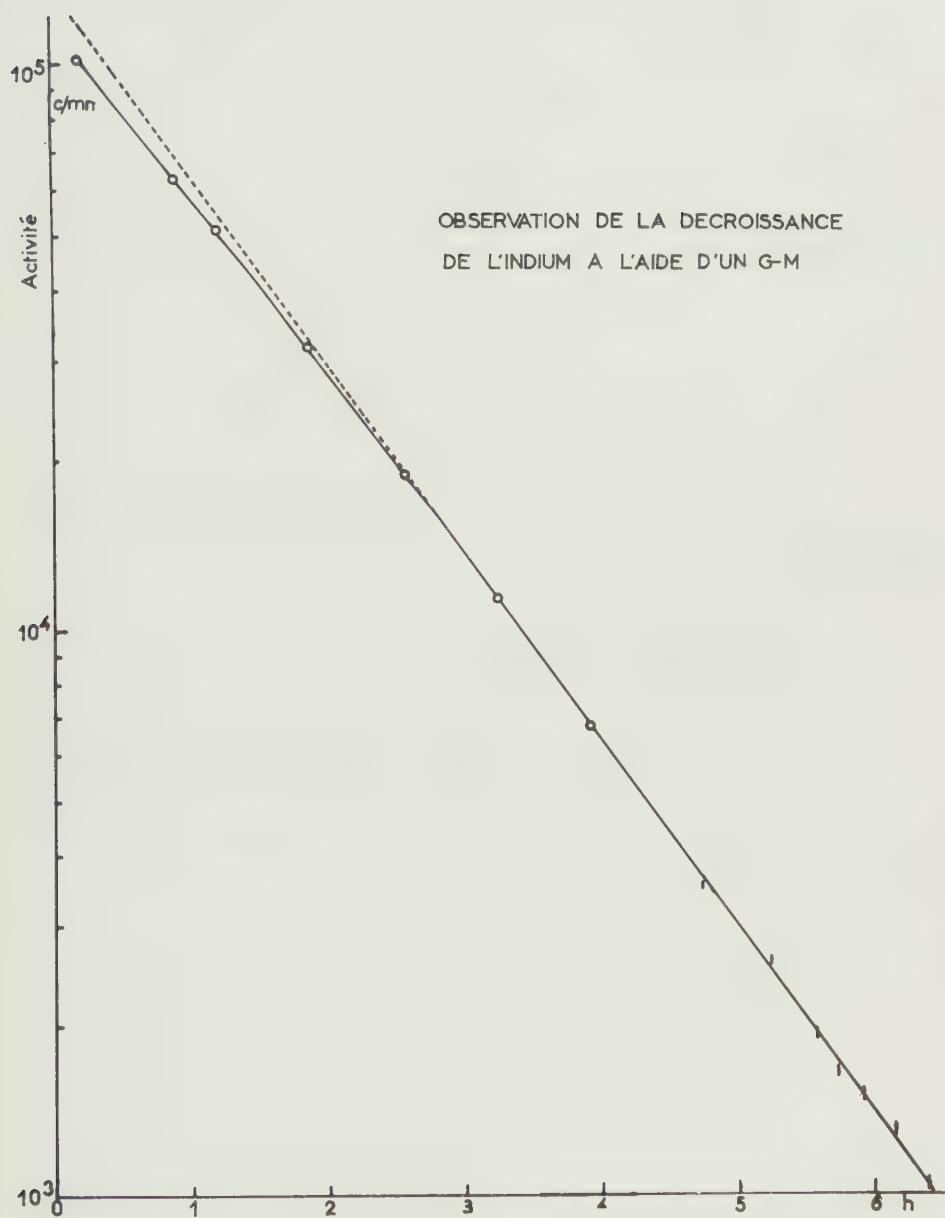


Fig. 11

L'indium 116, ^{116}In , est un émetteur β , γ . Les mesures d'activité en fonction du temps donnent alors une courbe $A = f(t)$ représentée par la figure 11.

L'extrapolation de la portion rectiligne permet, pour chaque nombre de coups N_0 mesuré par seconde, d'obtenir le temps de résolution τ d'après l'expression :

$$N_V = \frac{N_0}{1 - N_0 \tau} \quad (1)$$

N_V représentant le nombre de particules incidentes par seconde, c'est à dire l'activité A de l'échantillon. Pour le compteur dont nous avons déjà vu précédemment la caractéristique $\frac{N}{V}$, le temps mort était de 90 microsecondes.

β) Au moyen d'un oscillographe.

Il est possible d'étudier les impulsions dans le tiroir TU2 à l'endroit où elles sont carrées. Leur durée est alors le temps de résolution cherché.

Nous avons, pour cela, utilisé un oscillographe CRC type OC360 avec balayage déclenché. La source utilisée est un étalon d'oxyde d'uranium U_3O_8 . Nous avons trouvé :

$$\tau \approx 85 \mu s$$

valeur sensiblement égale à la précédente.

Ces mesures sont d'autant plus indispensables que d'autres compteurs employés possédaient des temps morts de 170 à 180 μs .

Connaissant τ , chaque mesure peut ensuite être corrigée à l'aide de la relation (1).



- CHAPITRE II -

-O-O-

- ETUDES THEORIQUES -

Après avoir rappelé, dans la première partie de ce chapitre, quelques généralités sur la diffusion, nous avons voulu compléter les calculs actuellement publiés ; les parties II, III et IV feront donc l'objet d'une étude approfondie :

- des causes d'erreur propres à chacune de ces méthodes,
- des différentes limitations de la méthode de KRIOUKOV et ZHOUKHOVITSKI,
- d'une nouvelle méthode de calcul des coefficients d'autodiffusion.

I - GENERALITES.

L'aspect thermodynamique du phénomène de diffusion peut se résumer ainsi : des atomes d'un corps B diffusent dans un corps A supposé fixe. En effet, la diffusion est produite par les mouvements des atomes dus à l'agitation thermique,

La diffusion est nulle lorsque le système est dans un minimum de potentiel thermodynamique, soit :

$$\overrightarrow{\text{grad } \mu} = 0$$

où $\mu = \mu_1 + \mu_2$

$\mu_1 = kT \log Y$ c est le potentiel chimique ne dépendant que de la concentration et μ_2 le potentiel des forces externes.

Soit J , la vitesse de transport, définie comme étant le nombre de particules traversant l'unité de temps. Si $\overrightarrow{V}$ est la vitesse des particules et C leur concentration :

$$\overrightarrow{J} = C \overrightarrow{V}$$

Si $\text{grad } \mu \neq 0$, la loi la plus simple consiste à supposer une proportionnalité entre le gradient et la vitesse de transport,

$$\overrightarrow{J} = -L \overrightarrow{\text{grad } \mu}$$

C'est la première loi de Fick, difficilement applicable car, ni le flux, ni le gradient ne sont mesurables.

La conservation du nombre des particules nous permet également d'écrire :

$$\text{div } \overrightarrow{J} = - \frac{\partial c}{\partial t}$$

L'équation générale de la diffusion s'écrit alors :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \text{div } L \overrightarrow{\text{grad } \mu}$$

représentant la deuxième loi de Fick.

Si l'on suppose que μ_2 est nul et que l'on peut assimiler le gradient de potentiel chimique au gradient de concentration, il est possible d'introduire le coefficient de diffusion D en écrivant :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \text{div } (D \overrightarrow{\text{grad } C})$$

Si D, d'autre part, n'est pas fonction de la concentration ou si la concentration peut être considérée comme constante, ce qui est le cas de l'auto-diffusion :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \Delta C$$

expression qui, grâce à un artifice expérimental convenable, peut être ramenée à une dimension et s'écrit alors :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1)$$

Diverses méthodes permettent d'étudier ces coefficients de diffusion D. En utilisant un émetteur β , on pourra, en particulier, s'adresser à l'autoabsorption simple.

La méthode d'autoabsorption simple (32, 33), déjà très utilisée, est d'emploi facile si l'on arrive à connaître avec une bonne précision la loi de transmission du rayonnement β du traceur employé.

La méthode de KRIOUKOV et ZHOUKHOVITSKI (7), moins connue, permet de tourner la difficulté que présente la connaissance de cette loi et cela en utilisant non plus un milieu infiniment épais mais des échantillons minces.

II - METHODE D'AUTOABSORPTION SIMPLE -

Cette méthode est principalement applicable dans le cas d'un rayonnement peu pénétrant.

Nous traiterons ici le cas le plus simple, celui d'une couche radioactive initiale infiniment mince (34). Nous supposerons que l'intensité du rayon-

nement est transmise par le milieu suivant une loi exponentielle avec un coefficient μ .

Cherchons la solution générale de l'équation (1) de Fick. En utilisant la méthode de séparation des variables (35) et s'il est possible d'écrire que :

$C = Q(x) X(t)$, (1) devient :

$$\frac{D \frac{\partial^2 Q}{\partial x^2}}{Q} = \frac{\frac{\partial X}{\partial t}}{X}$$

Comme les deux membres de cette dernière expression sont, l'un fonction de x seul et l'autre de t seul, il est nécessaire que la quantité représentant également chaque membre soit une constante, soit $-D \lambda^2$ où λ est une constante arbitraire. Il s'ensuit que :

$$\left\{ \begin{array}{l} X \lambda = k \exp(-D \lambda^2 t) \\ \frac{\partial^2 Q}{\partial x^2} + \lambda^2 Q = 0 \end{array} \right.$$

La solution de cette dernière expression est de la forme :

$$Q \lambda = k' \lambda \exp(i \lambda x)$$

et la solution générale est donc :

$$C(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} Q \lambda X \lambda = \int_{-\infty}^{+\infty} A(\lambda) \exp(i \lambda x - D \lambda^2 t) d \lambda \quad (2)$$

Si, aux conditions initiales, $C = C'_0$ pour $t = 0$,

$$C'_0(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} A(\lambda) \exp(i \lambda x) d \lambda$$

Par transformation de Fourier, cette équation devient :

$$A(\lambda) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} C'_0(\xi) \exp(-i \lambda \xi) d \xi$$

où $\xi = \frac{x}{\sqrt{2}}$, ce qui nous permet d'écrire l'équation (2) sous

la forme :

$$C(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_{-\infty}^{+\infty} C'_0(\xi) \exp \left[-\frac{(x-\xi)^2}{4Dt} \right] d\xi$$

ou :

$$C(x, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} C'_0(\xi) \exp \left[i\lambda(x-\xi) - D\lambda^2 t \right] d\xi d\lambda \quad (3)$$

solution générale que nous cherchions.

On a de plus :

$C'_0 = 0$ quelque soit x , sauf pour $x = 0$ où $C'_0 \rightarrow \infty$ tel que :

$$\int \frac{C'_0(x)}{C_0} dx = 1 \text{ si l'on dérive par rapport à } x \text{ l'équation (3).}$$

Nous obtenons en effet :

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_{-\infty}^{+\infty} C'_0(\xi) \exp \left[-\frac{(x-\xi)^2}{2\sqrt{Dt}} \left(-2\frac{x-\xi}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \frac{d\xi}{2\sqrt{Dt}} \quad (4)$$

Posons : $U = \frac{(x-\xi)^2}{2\sqrt{Dt}}$

(4) devient : $\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_{-\infty}^{+\infty} C'_0(u) \exp(-u) du$

$C'_0(x)$ n'est différent de 0 que pour un petit intervalle de x entourant la valeur $x = 0$. Donc l'intégrale a tous ses termes nuls sauf pour un petit intervalle du entourant la valeur $u = \frac{x^2}{4Dt}$

Dans cet intervalle :

$$\exp(-u) = \text{cte} \quad \text{et} \quad \int \frac{C'_0(u)}{C_0} du = 1$$

La solution cherchée est donc :

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp \left(-\frac{x^2}{4Dt} \right) \quad (5)$$

Dans le cas plus simple envisagé où la diffusion se fait dans un milieu semi-infini, la solution est représentée par l'équation fondamentale suivante :

$$C(x, t) = \frac{C_0}{\sqrt{\pi Dt}} \exp \left(-\frac{x^2}{4Dt} \right) \quad (6)$$

cette expression découlant directement de l'équation (5) en introduisant le concept de "réflexion à une limite", ici $x = 0$.

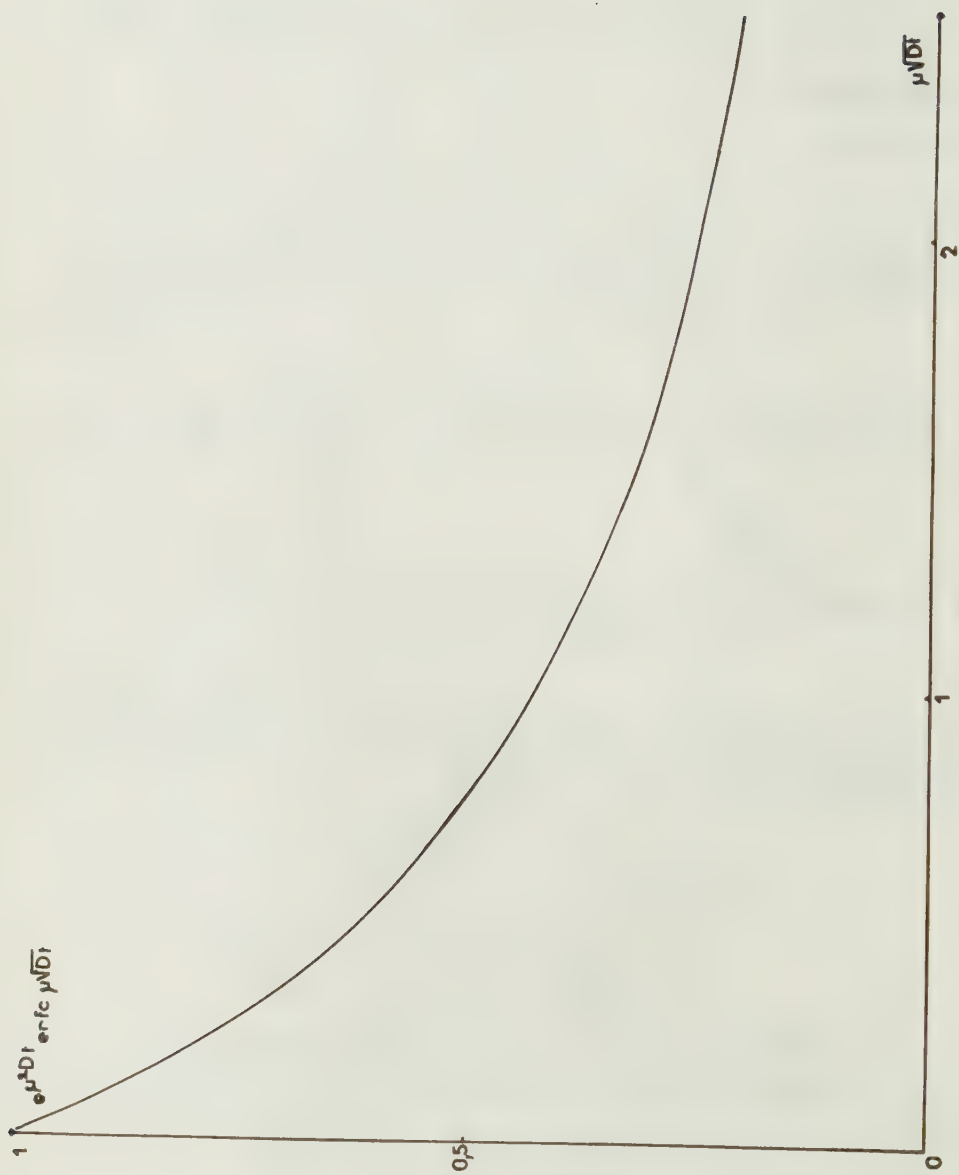


Fig. 12

Supposons maintenant la loi de transmission du rayonnement utilisé dans le milieu considéré comme exponentielle.

L'activité dI mesurée à la surface de l'échantillon et provenant de la quantité de radioisotope situé à une profondeur x , sera proportionnelle à l'expression : $C \exp(-\mu x)$ où μ est le coefficient d'absorption (nous verrons, dans la troisième partie de ce mémoire combien ce coefficient est difficilement mesurable).

L'activité totale I , mesurée à la surface de l'échantillon, sera donc :

$$I = \frac{I_0}{\sqrt{\pi Dt}} \int_0^{+\infty} \exp \left[- \left(\frac{x^2}{4Dt} + \mu x \right) \right] dx$$

où I_0 est l'activité mesurée au temps $t = 0$ (la borne $+\infty$ devrait, en toute rigueur, être remplacée par la valeur R_β représentant le parcours maximum du rayonnement β considéré).

Soit :

$$I = \frac{I_0}{\sqrt{\pi Dt}} \int_0^{+\infty} \exp \left[- \left(\frac{x^2}{2 \sqrt{Dt}} + \mu \sqrt{Dt} \right)^2 + \mu^2 Dt \right] dx$$

Posons :

$$y = \frac{x}{2 \sqrt{Dt}} + \mu \sqrt{Dt}$$

Il vient :

$$I = I_0 \exp(\mu^2 Dt) \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\mu \sqrt{Dt}}^{+\infty} \exp(-y^2) dy$$

ou :

$$I = I_0 \exp(\mu^2 Dt) (1 - \operatorname{erf} \mu \sqrt{Dt}) \quad (7)$$

où :

$$\operatorname{erf} \mu \sqrt{Dt} = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\mu \sqrt{Dt}}^{+\infty} \exp(-y^2) dy = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\mu \sqrt{Dt}} \exp(-y^2) dy$$

ou encore :

$$I = I_0 \exp(\mu^2 Dt) \operatorname{erfc} \mu \sqrt{Dt} \quad (8)$$

La fonction $y = \exp(x^2) \operatorname{erfc} x$ est tabulée. En remplaçant x par $\mu \sqrt{Dt}$, la fonction (8) est parfaitement connue.

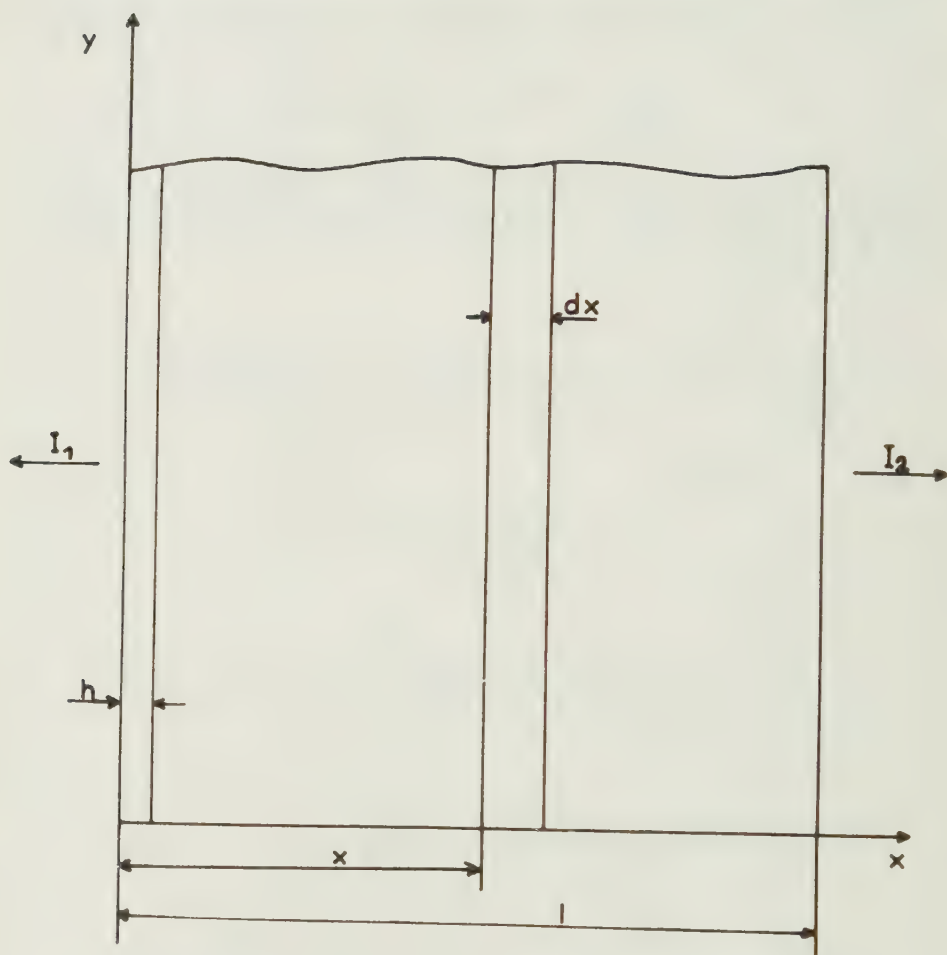


Fig. 13

Il suffira donc de construire cette courbe et de résoudre le problème graphiquement, connaissant μ .

La fonction Y , construite à partir du tableau 1 (annexe 1) est représentée par la figure 12.

Cherchons maintenant l'expression représentant $\frac{dD}{D}$ en fonction de $\frac{dt}{t}$, $\frac{d\mu}{\mu}$ et $\frac{dI}{I}$ à partir de l'équation (7).

$$\frac{dI}{I} - \frac{dI_0}{I_0} = \left[\frac{dD}{D} + \frac{dt}{t} + \frac{2d\mu}{\mu} \right] \left[\mu^2 Dt - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{\mu \sqrt{Dt} \exp(-\mu^2 Dt)}{\operatorname{erfc} \mu \sqrt{Dt}} \right]$$

soit finalement :

$$\left| \frac{dD}{D} \right| \leq \left| \frac{dt}{t} \right| + 2 \left| \frac{d\mu}{\mu} \right| + 2 \left| \frac{dI}{I} \right| \left| \frac{1}{\mu^2 Dt - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{\mu \sqrt{Dt} \exp(-\mu^2 Dt)}{\operatorname{erfc} \mu \sqrt{Dt}}} \right| \quad (9)$$

Dans cette expression (9), $\frac{dt}{t}$ peut être considéré comme négligeable. $\frac{dD}{D}$ sera d'autant plus petit que Dt sera très grand ($\operatorname{erfc} \mu \sqrt{Dt}$ sera ainsi très petit) et que μ sera connu avec la meilleure précision possible.

Il est difficile de chiffrer $\frac{dD}{D}$ car $\frac{d\mu}{\mu}$ est inconnu.

III - METHODE DE KRIOUKOV ET ZHOUKHOVITSKI -

Ainsi que l'ont écrit les auteurs, cette nouvelle façon de déterminer les coefficients d'autodiffusion voulait répondre aux critères suivants :

- a) Rapidité et simplicité de la mesure.
- b) Possibilité de détermination de coefficients de diffusion pour les basses températures.
- c) Possibilité d'utilisation de petits échantillons (30 à 100 microns d'épaisseur).

Considérons donc un disque mince, d'épaisseur l , à la surface duquel on a déposé une couche infiniment mince d'épaisseur h du traceur. (fig. 13).

$$h \ll l$$

La solution générale de l'équation de Fick (1) peut être recherchée d'une nouvelle façon.

En appliquant encore la méthode de séparation des variables (cf. p. 32), on écrit la solution de l'équation :

$$\frac{\partial^2 Q}{\partial x^2} + \lambda^2 Q = 0$$

sous la forme :

$$Q = A \sin \lambda x + B \cos \lambda x$$

A et B étant des constantes d'intégration.

D'où :

$$C = (A \sin \lambda x + B \cos \lambda x) \exp(-\lambda^2 Dt)$$

dont la solution générale (36) sera :

$$C(x, t) = \sum_{m=0}^{\infty} (A_m \sin \lambda_m x + B_m \cos \lambda_m x) \exp(-\lambda_m^2 Dt) \quad (10)$$

Si la pastille est suffisamment large pour pouvoir négliger les effets de bord, on peut appliquer l'équation (10) aux phénomènes de diffusion. Si d'autre part, les conditions aux limites sont :

$$t = 0$$

$$C = C_0 \quad \text{pour} \quad 0 < x < h$$

$$C = 0 \quad \text{pour} \quad h < x < l$$

l'expression (10) se réduit à :

$$C(x, t) = \sum_{m=0}^{\infty} B_m \cos \lambda_m x \exp(-\lambda_m^2 Dt) \quad (11)$$

Il est possible de développer en série de Fourier $C(x, 0)$ et d'identifier l'expression avec celle tirée de l'équation (11). Pour vérifier l'identité, nous devons avoir :

$$B_0 = \frac{C_0 h}{l} \quad , \quad B_m = \frac{2}{n \pi} \sin \frac{n \pi h}{l}$$

L'expression (11) devient alors : avec $\lambda_m = \frac{n \pi}{l}$ et $B_m \neq 0$

$$C(x, t) = C_0 \left[\frac{h}{l} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \sin \frac{n \pi h}{l} \cos \frac{n \pi x}{l} \exp \left[-\left(\frac{n \pi}{l} \right)^2 Dt \right] \right] \quad (12)$$

En supposant t suffisamment grand et $h \ll l$, les auteurs, négligeant les termes d'ordre supérieur à 1 dans la série de l'équation (12), ramènent cette expression à :

$$C = C_0 \frac{h}{l} (1 + 2 \exp \left[- \left(\frac{h}{l} \right)^2 D t \right] \cos \frac{h x}{l}) \quad (13)$$

Si dI est l'intensité du rayonnement sortant d'un côté de l'échantillon à partir d'une couche dx , on peut écrire :

$$dI = C(x) k f(x, l-x) dx$$

où k est une grandeur proportionnelle au nombre d'impulsions par unité de volume de la couche radioactive et par unité de temps, et $f(x, l-x)$ une fonction tenant compte des phénomènes d'absorption et de diffusion du rayonnement dans l'échantillon considéré et le milieu dans lequel son activité est mesurée.

Si l'on effectue une mesure de chaque côté du disque :

$$I_1 = \int_0^1 C(x) k f(x, l-x) dx$$

$$I_2 = \int_0^1 C(x) k f(l-x, x) dx$$

Ecrivons le rapport des intensités :

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\int_0^1 f(x, l-x) dx + 2 \exp(-mt) \int_0^1 \cos \frac{h x}{l} f(x, l-x) dx}{\int_0^1 f(l-x, x) dx + 2 \exp(-mt) \int_0^1 \cos \frac{h x}{l} f(l-x, x) dx} \quad (14)$$

et posons :

$$\left\{ \begin{aligned} K &= 2 \frac{\int_0^1 \cos \frac{h x}{l} f(x, l-x) dx}{\int_0^1 f(x, l-x) dx} = -2 \frac{\int_0^1 \cos \frac{h x}{l} f(l-x, x) dx}{\int_0^1 f(l-x, x) dx} \\ m &= \left(\frac{h}{l} \right)^2 D \end{aligned} \right.$$

Soit de plus :

$f(x, l-x) = \exp(-\mu x)$, la fonction de transmission du rayonnement où μ est le coefficient d'absorption que nous avons déjà utilisé précédemment.

K s'intègre facilement en écrivant que :

$$K = 2 \frac{\int_0^1 \cos \frac{h x}{l} \exp(-\mu x) dx}{\int_0^1 \exp(-\mu x) dx} = \frac{\int_0^1 \left[\exp\left(\frac{i h x}{l}\right) + \exp\left(\frac{-i h x}{l}\right) \right] \exp(-\mu x) dx}{\int_0^1 \exp(-\mu x) dx}$$

ou :

$$K = \frac{2 \mu^2 l^2}{\pi^2 + \mu^2 l^2} \cdot \frac{1 + \exp(-\mu l)}{1 - \exp(-\mu l)}$$

l'expression (14) s'écrit alors :

$$\frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2} = K \exp(-mt) \quad (15)$$

ou :

$$\text{Log} \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2} = \text{Log} K - mt \quad (15')$$

La connaissance de I_1 et de I_2 pour un temps t de diffusion permet donc de connaître D à une température donnée.

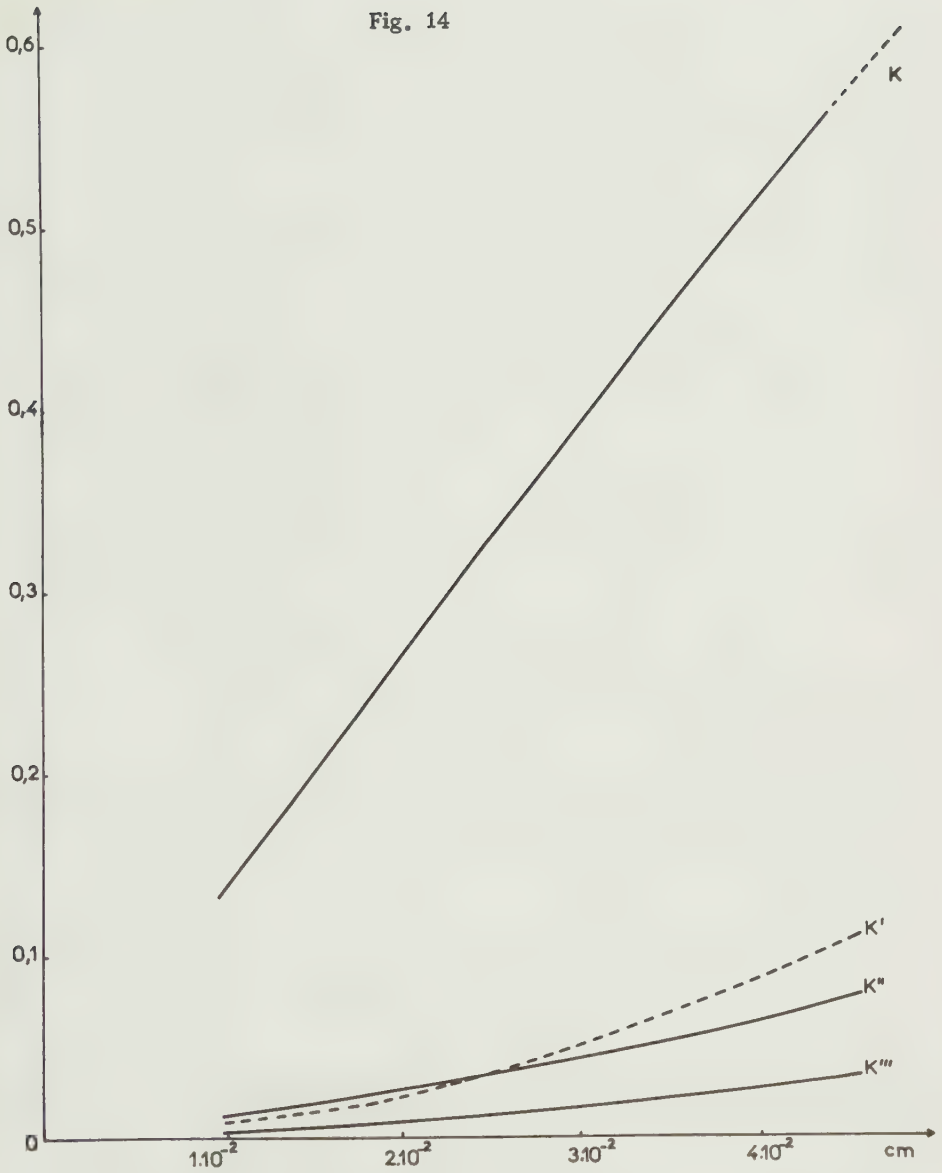
Au chapitre III de ce mémoire, nous verrons que cette méthode ne nous a pas donné satisfaction. L'équation de diffusion obtenue, dans le cas de l'autodiffusion de ^{89}Sr dans SrTiO_3 , nous a paru erronée. Les expériences faites en semi-infini l'ont prouvé par la suite.

Il nous est apparu que l'approximation de KRIOUKOV et ZHOUKHOVITSKI au premier terme, dans l'équation (12), en était certainement la cause.

Nous avons pensé que le nombre de termes à retenir dans l'expression (12) devait être directement lié à la valeur du produit μl de l'épaisseur de l'échantillon par le coefficient d'absorption du rayonnement envisagé.

A titre d'exemple, supposons que nous soyons obligés de retenir les quatre premiers termes. Nous pouvons alors écrire :

Fig. 14



$$\frac{I_1 \int_0^1 F(x) dx + 2 \exp(-mt) \int_0^1 \cos \frac{\pi x}{1} F(x) dx + 2 \exp(-4mt) \int_0^1 \cos \frac{2\pi x}{1} F(x) dx + 2 \exp(-9mt) \int_0^1 \cos \frac{3\pi x}{1} F(x) dx + 2 \exp(-16mt) \int_0^1 \cos \frac{4\pi x}{1} F(x) dx}{I_2 \int_0^1 H(x) dx + 2 \exp(-mt) \int_0^1 \cos \frac{\pi x}{1} H(x) dx + 2 \exp(-4mt) \int_0^1 \cos \frac{2\pi x}{1} H(x) dx + 2 \exp(-9mt) \int_0^1 \cos \frac{3\pi x}{1} H(x) dx + 2 \exp(-16mt) \int_0^1 \cos \frac{4\pi x}{1} H(x) dx} \quad (16)$$

avec : $f(x, 1-x) = F(x)$

$f(1-x, x) = H(x)$

Posons :

$$K = 2 \frac{\int_0^1 \cos \frac{\pi x}{1} F(x) dx}{\int_0^1 F(x) dx} = -2 \frac{\int_0^1 \cos \frac{\pi x}{1} H(x) dx}{\int_0^1 H(x) dx}$$

$$K' = 2 \frac{\int_0^1 \cos \frac{2\pi x}{1} F(x) dx}{\int_0^1 F(x) dx} = 2 \frac{\int_0^1 \cos \frac{2\pi x}{1} H(x) dx}{\int_0^1 H(x) dx}$$

$$K'' = 2 \frac{\int_0^1 \cos \frac{3\pi x}{1} F(x) dx}{\int_0^1 F(x) dx} = -2 \frac{\int_0^1 \cos \frac{3\pi x}{1} H(x) dx}{\int_0^1 H(x) dx}$$

$$K''' = 2 \frac{\int_0^1 \cos \frac{4\pi x}{1} F(x) dx}{\int_0^1 F(x) dx} = 2 \frac{\int_0^1 \cos \frac{4\pi x}{1} H(x) dx}{\int_0^1 H(x) dx}$$

avec comme précédemment : $m = \left(\frac{\pi}{1}\right)^2 D$

l'expression (16) peut alors se mettre sous la forme :

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{1 + K \exp(-mt) + K' \exp(-4mt) + K'' \exp(-9mt) + K''' \exp(-16mt)}{1 - K \exp(-mt) + K' \exp(-4mt) - K'' \exp(-9mt) + K''' \exp(-16mt)}$$

ou :

$$\frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2} = \frac{K \exp(-mt) + K'' \exp(-9mt)}{1 + K' \exp(-4mt) + K''' \exp(-16mt)} \quad (17)$$

Afin de concrétiser les différentes formes que prennent les fonctions $y_i = \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2}$ suivant les i termes retenus dans la série, nous avons construit les courbes :

$$y_1 = K \exp(-mt)$$

$$y_2 = \frac{K \exp(-mt)}{1 + K' \exp(-4mt)}$$

$$y_3 = \frac{K \exp(-mt) + K'' \exp(-9mt)}{1 + K' \exp(-4mt)}$$

$$y_4 = \frac{K \exp(-mt) + K'' \exp(-9mt)}{1 + K' \exp(-4mt) + K''' \exp(-16mt)}$$

en tenant compte de 1, 2, 3 et 4 termes, ceci sur la figure 15. et pour $\mu = 33 \text{ cm}^{-1}$.

La figure 14 (voir page 41) représente parallèlement les valeurs de K , K' , K'' , et K''' pour différentes valeurs de l (100 à 450 microns), le tableau II (annexe II) en donnant les valeurs numériques. pour $\mu = 33 \text{ cm}^{-1}$ également.

Afin de construire les courbes y_1 , y_2 , y_3 et y_4 , il nous a fallu prendre une valeur donnée de l'épaisseur. Nous avons choisi : $l = 300$ microns, cette épaisseur étant relativement facile à atteindre pour de très nombreux corps.

Le tableau III (annexe III) des valeurs numériques de y_1 , y_2 , y_3 et y_4 pour différentes valeurs de mt permettent de donner une valeur de $(\frac{1}{1})^2$ Dt correspondant à la limite de l'utilisation des équations avec 1, 2, 3, et 4 termes et cela suivant les valeurs de l, D, t et μ .

Pour des échantillons où $\mu = 33 \text{ cm}^{-1}$ et $l = 300$ microns, il est évident que les coefficients de diffusion devront être supérieurs à $10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ pour que ces équations soient utilisables. Le tableau ci-dessous traduit d'ailleurs cette constatation. Pour $l = 300$ microns et $\mu = 33 \text{ cm}^{-1}$, si :

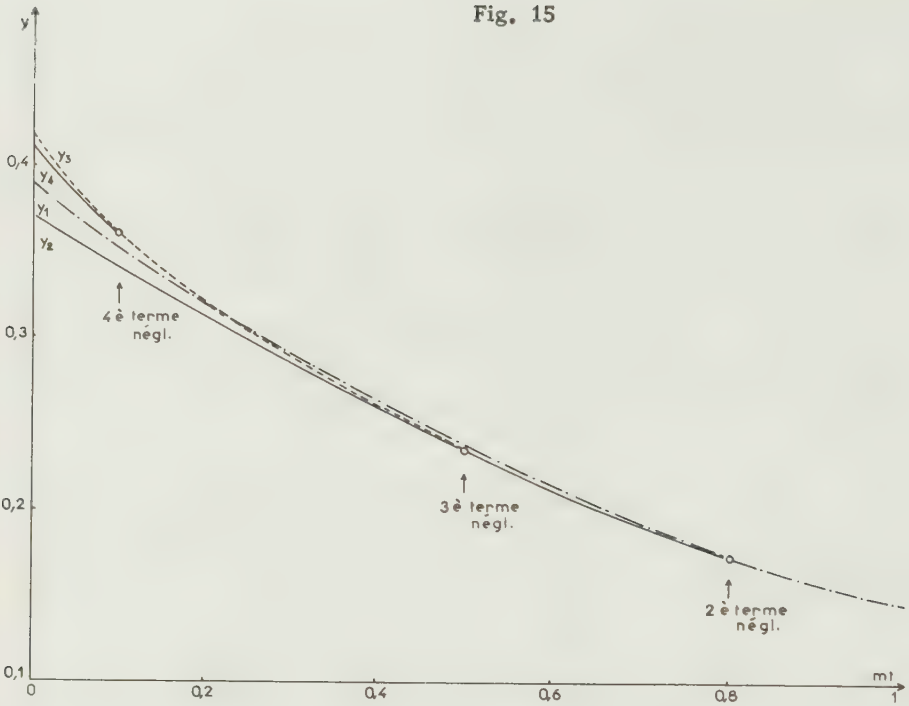
$mt \geq 0,10$, le 4ème terme est négligeable
 $mt \geq 0,50$, le 3ème terme est négligeable
 $mt \geq 0,75$, le 2ème terme est négligeable

inégalités qui, connaissant D entraînent les valeurs minimales suivantes des temps de diffusion exprimés en secondes :

$D (\text{cm}^2 \text{ s}^{-1})$	2ème Terme négligeable	3ème Terme négligeable	4ème Terme négligeable
10^{-8}	$68. 10^2$	$45. 10^2$	$91. 10^1$
10^{-9}	$68. 10^3$	$45. 10^3$	$91. 10^2$
10^{-10}	$68. 10^4$	$45. 10^4$	$91. 10^3$
10^{-11}	$68. 10^5$	$45. 10^5$	$91. 10^4$
10^{-12}	$68. 10^6$	$45. 10^6$	$91. 10^5$

Ceci nous montre les limites d'utilisation d'une telle méthode.

Fig. 15



Il est possible de trouver une expression de $\frac{dD}{D}$, en partant de la fonction y_4 par exemple,

En posant :

$$K \exp(-mt) + K'' \exp(-9mt) = A$$

$$1 + K' \exp(-4mt) + K''' \exp(-16mt) = B$$

$$i \, mt \exp(-i \, mt) = \alpha_i \quad (\alpha = 1, 4, 9 \text{ ou } 16)$$

il vient :

$$AB \frac{\frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2}}{\frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2}} = - \left(\frac{dD}{D} \right) B (K\alpha_1 + K''\alpha_9) + \frac{dD}{D} A (K'\alpha_4 + K'''\alpha_{16}) + \left(\frac{dt}{t} - 2 \frac{dl}{l} \right) (K'\alpha_4 + K'''\alpha_{16} - K\alpha_1 - K''\alpha_9)$$

ou finalement :

$$\left| \frac{dD}{D} \right| \leq \frac{1}{\left| A(K'\alpha_4 + K'''\alpha_{16}) - B(K\alpha_1 + K''\alpha_9) \right|} \left[\left| 4 \frac{I_1}{I_1^2 - I_2^2} AB \right| \left| \frac{dI}{I} \right| + \left| K'\alpha_4 + K'''\alpha_{16} - K\alpha_1 - K''\alpha_9 \right| \left[\left| \frac{dt}{t} \right| + 2 \left| \frac{dl}{l} \right| \right] \right]$$

que $\frac{I_1}{I_1^2 - I_2^2} \cdot \frac{dD}{D}$ sera d'autant plus petit que Dt sera très grand et l très petit ainsi. Cette dernière condition est remplie lorsque $\frac{I_2}{I_1}$ est très petit, entraînant malheureusement l grand.

Nous avons, dans ce calcul d'erreur, supposé K , K' , K'' , et K''' constants, ce qui, en toute rigueur, n'est pas exact puisque :

$$K = \frac{2 \mu^2 l^2}{\eta^2 + \mu^2 l^2} \cdot \frac{1 + \exp(-\mu l)}{1 - \exp(-\mu l)}$$

$$K' = \frac{2 \mu^2 l^2}{4 \eta^2 + \mu^2 l^2}$$

$$K'' = \frac{2 \mu^2 l^2}{9 \eta^2 + \mu^2 l^2} \cdot \frac{1 + \exp(-\mu l)}{1 - \exp(-\mu l)}$$

$$K''' = \frac{2 \mu^2 l^2}{16 \eta^2 + \mu^2 l^2}$$

Les valeurs de K' , K'' et K''' étant obtenues de la même façon que pour K (cf p. 39).

IV - NOUVELLE METHODE -

Il est cependant intéressant de remarquer que, dans le cas où le premier terme seul pourrait être conservé (Autodiffusion dans l'argent métallique p. e.), l'expression y_1 représentant l'équation de KRIOUKOV et ZHOUKHOVITSKI peut encore être simplifiée (37).

En effet, pour des mesures concernant le même échantillon, l'intensité totale traversant le compteur peut se mettre sous la forme :

$$I_t = K_1 + K_2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \frac{\mu l^2}{n^2 \eta^2 + \mu^2 l^2} \left[1 - (-1)^n \exp(-\mu l) \right] \exp \left[- \left(\frac{n \eta}{l} \right)^2 Dt \right] \quad (18)$$

où K_1 et K_2 sont des constantes et ceci à partir de l'expression (12). Supposons que seul le premier terme doit être retenu. L'expression (18) devient :

$$I_t = K_1 + K_2 \frac{\mu l^2}{\eta + \mu} \frac{1}{l} \left[1 + \exp(-\mu l) \right] \exp \left[- \left(\frac{\eta}{l} \right)^2 D t \right] \quad (19)$$

Soient I_{t_A} et I_{t_B} , 2 mesures faites aux temps t_A et t_B avec $t_A < t_B$, et I_{t_n} une mesure faite au temps t_n quelconque avec :

$t_A \neq t_B \neq t_n$, ces mesures étant effectuées sur la même face marquée de l'échantillon.

On peut écrire :

$$\frac{I_{t_A} - I_{t_n}}{I_{t_A} - I_{t_B}} = \frac{\exp \left[- \left(\frac{\eta}{l} \right)^2 D t_A \right] - \exp \left[- \left(\frac{\eta}{l} \right)^2 D t_n \right]}{\exp \left[- \left(\frac{\eta}{l} \right)^2 D t_A \right] - \exp \left[- \left(\frac{\eta}{l} \right)^2 D t_B \right]}$$

ou :

$$\frac{I_{t_A} - I_{t_n}}{I_{t_A} - I_{t_B}} = \frac{1 - \exp \left[- \left(\frac{\eta}{l} \right)^2 D (t_n - t_A) \right]}{1 - \exp \left[- \left(\frac{\eta}{l} \right)^2 D (t_B - t_A) \right]}$$

Si $(t_B - t_A)$ est tel que : $\exp \left[- \left(\frac{\eta}{l} \right)^2 D (t_B - t_A) \right] \approx \epsilon$ avec ϵ très petit, il vient :

$$1 - \exp \left[- \left(\frac{\eta}{l} \right)^2 D (t_B - t_A) \right] \approx 1$$

et

$$\frac{I_{t_n} - I_{t_B}}{I_{t_A} - I_{t_B}} = \exp \left[- \left(\frac{\eta}{l} \right)^2 D (t_n - t_A) \right]$$

Soit :

$$\text{Log} \frac{I_{t_A} - I_{t_B}}{I_{t_n} - I_{t_B}} = \left(\frac{\eta}{l} \right)^2 D (t_n - t_A) \quad (20)$$

En coordonnées semi-logarithmiques, il sera possible de construire une droite dont la pente donnera D . Une seule face sera nécessaire pour connaître les valeurs des différents coefficients d'autodiffusion cherchés.

- CHAPITRE III -

-O-O-O-

- RESULTATS EXPERIMENTAUX -

I - METHODE DE KRIOUKOV ET ZHOUKHOVITSKI -

Nos premiers essais d'étude de l'autoabsorption du ^{89}Sr dans SrTiO_3 furent effectués à l'aide de la méthode de KRIOUKOV et ZHOUKHOVITSKI.

Les droites représentées par les figures 16, 17, 18, 19 et 20 et les tableaux ci-dessous donnent quelques exemples de résultats expérimentaux.

$\theta = 1136^\circ\text{C}$, $l = 34,10^{-3}\text{cm}$, $D = 0,064,10^{-9}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$, Fig. 16

temps (mn)	0	1220	2260	3560
$\text{Log} \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2}$	- 0,607	- 0,645	- 0,683	- 0,730

$\theta = 1136^\circ\text{C}$, $l = 32,5,10^{-3}\text{cm}$, $D = 0,071,10^{-9}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$, Fig. 17

temps (mn)	0	960	1660	3750
$\text{Log} \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2}$	- 0,566	- 0,600	- 0,631	- 0,705

$\theta = 1232^\circ\text{C}$, $l = 44,10^{-3}\text{cm}$, $D = 0,13,10^{-9}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$, Fig. 18

temps (mn)	0	800	1410	2360	2960	3700
$\text{Log} \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2}$	- 0,840	- 0,864	- 0,904	- 0,931	- 0,963	- 0,985

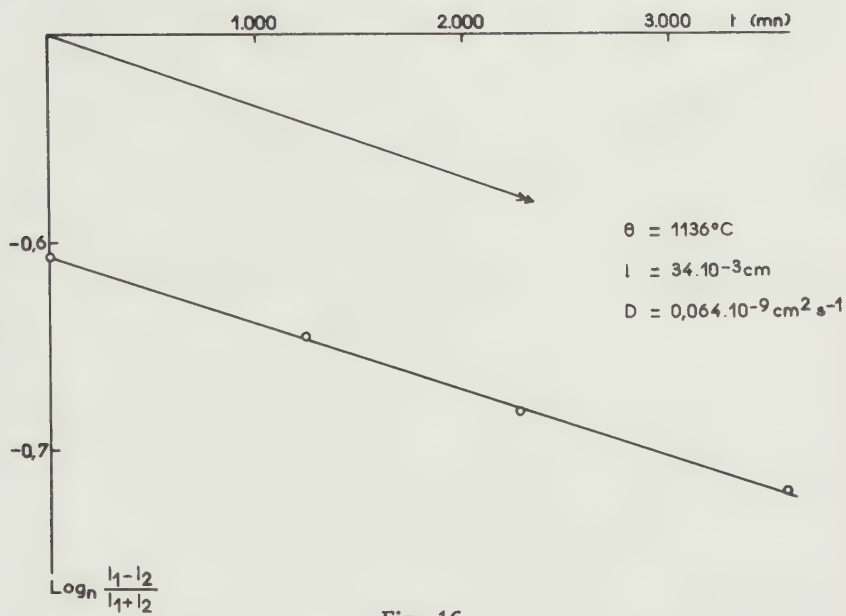


Fig. 16

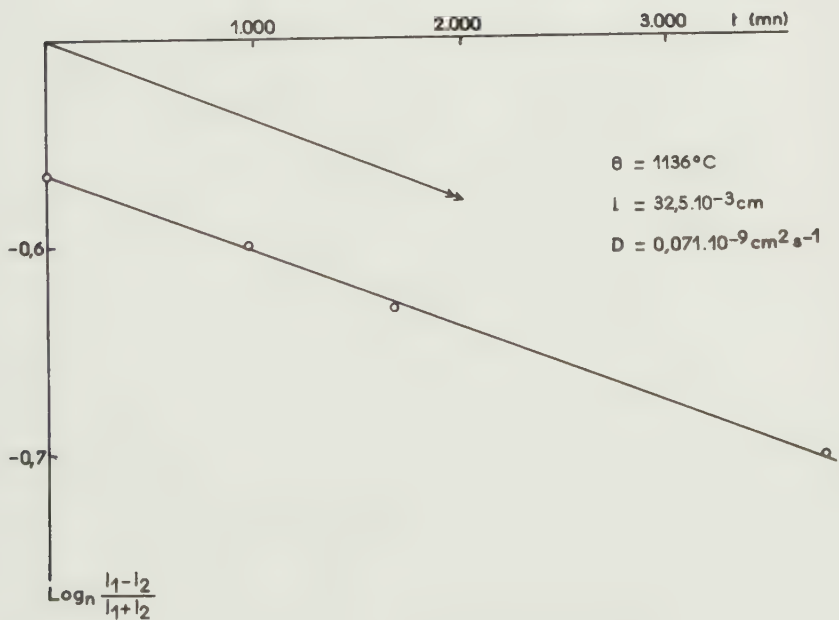


Fig. 17

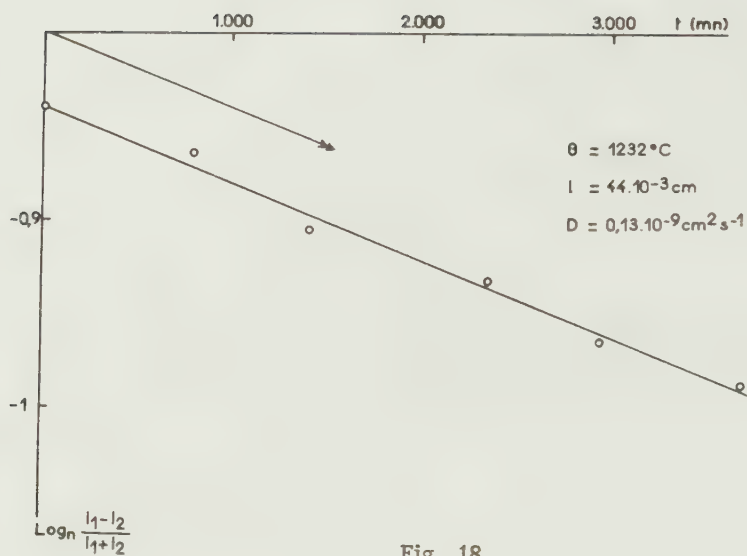


Fig. 18

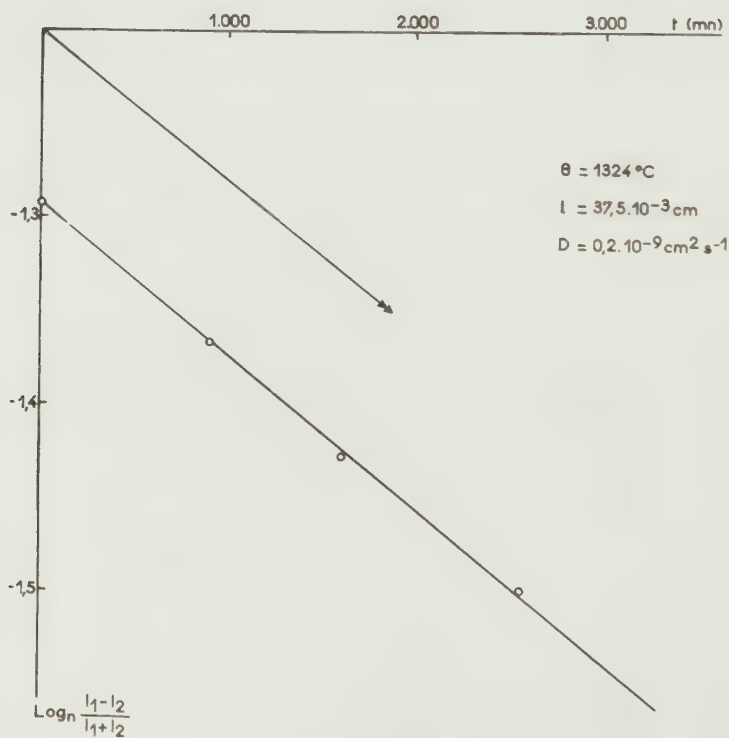


Fig. 19

$$\theta = 1338^{\circ}\text{C}$$

$$l = 37 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$$

$$D = 0,29 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

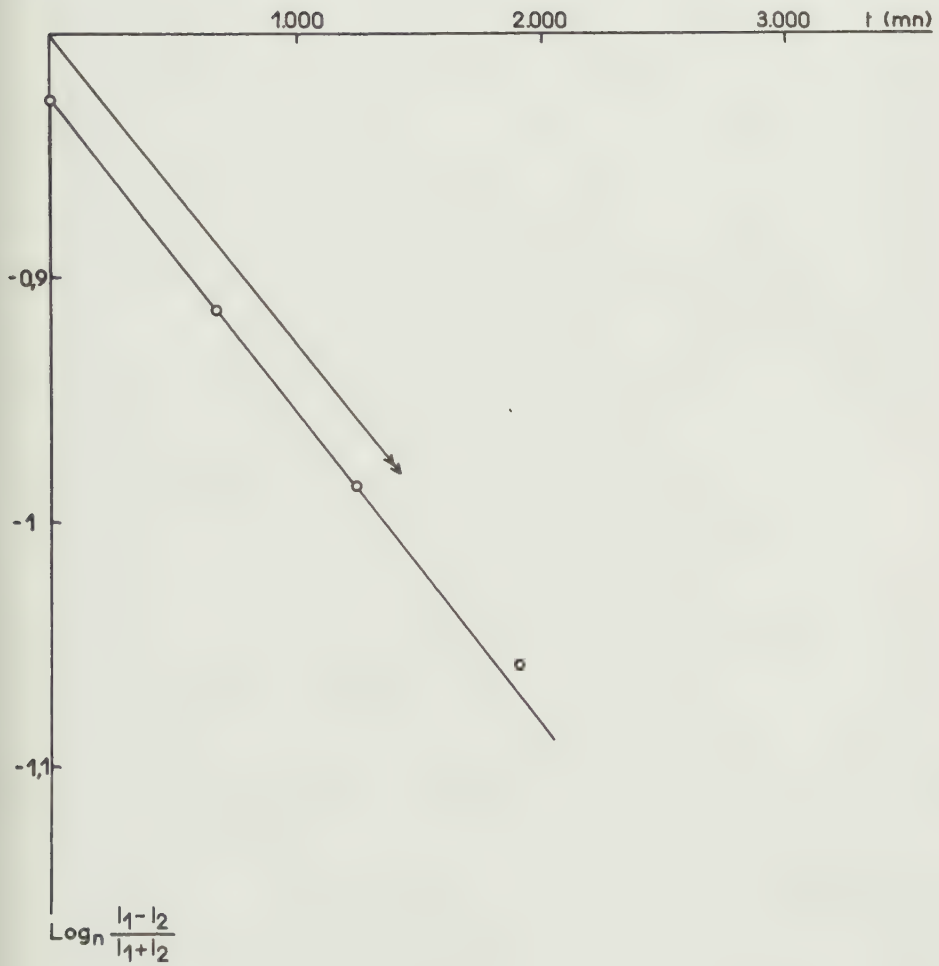


Fig. 20

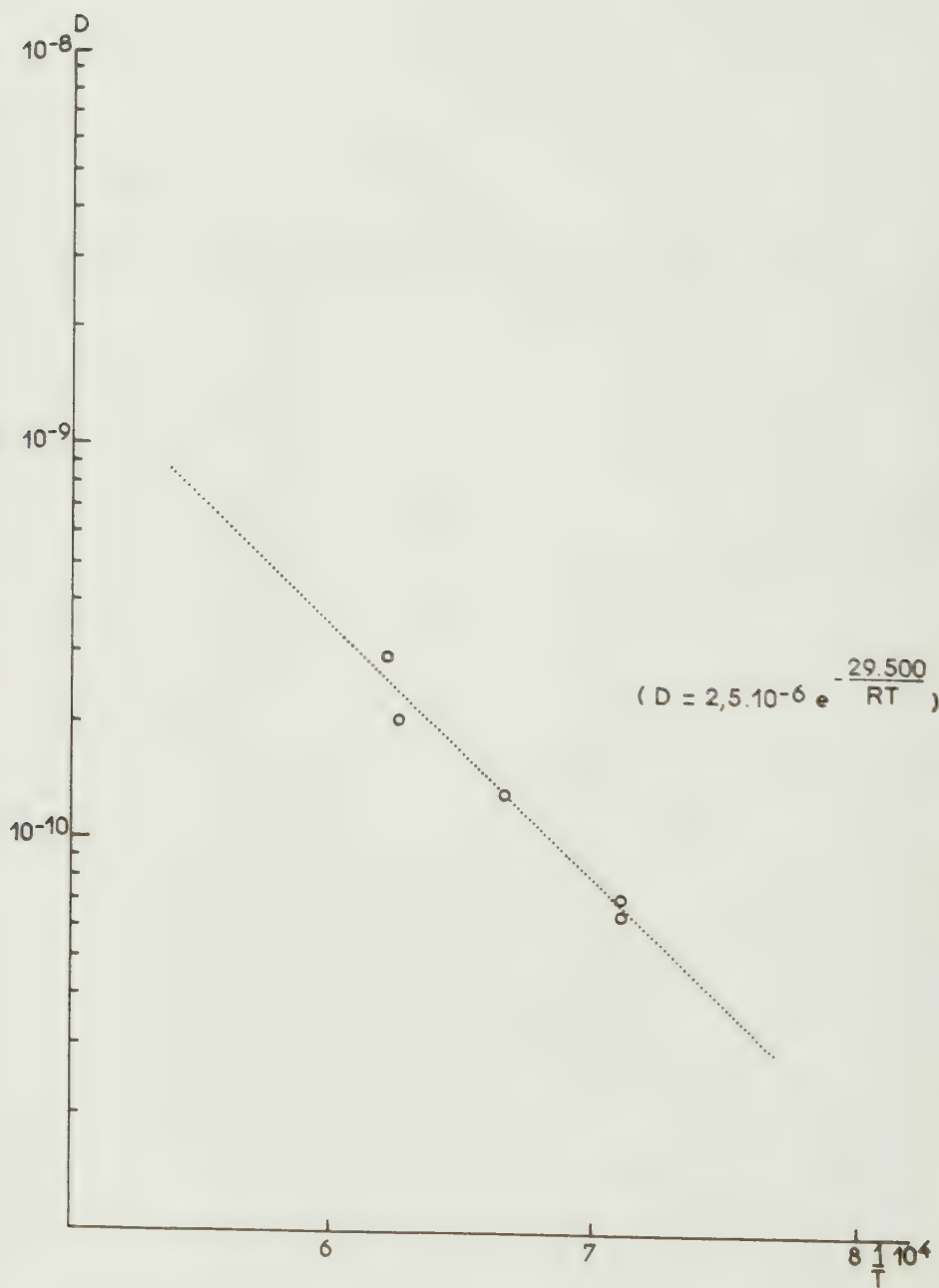


Fig. 21

$\Theta = 1324\text{ }^{\circ}\text{C}$, $l = 37,5.10^{-3}\text{ cm}$, $D = 0,2.10^{-9}\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$, Fig. 19

temps (mn)	0	907	1610	2555
$\text{Log } \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2}$	- 1,293	- 1,367	- 1,428	- 1,498

$\Theta = 1338\text{ }^{\circ}\text{C}$, $l = 37.10^{-3}\text{ cm}$, $D = 0,29.10^{-9}\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$, Fig. 20

temps (mn)	0	670	1235	1900
$\text{Log } \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2}$	- 0,827	- 0,913	- 0,986	- 1,060

La droite de la figure 21 permet de connaitre l'énergie d'activation et le facteur de fréquence cherchés,

Nous avons trouvé l'équation suivante :

$$D = 2,5.10^{-6} . e^{-\frac{29.500}{RT}} \quad (\text{cm}^2\text{s}^{-1})$$

Cette expression nous a paru erroné , $D_0 = 2,5.10^{-6}$ est bien trop petit, l'énergie d'activation $Q = 29.500$ également pour une telle autodiffusion, ainsi que l'a montré ZENER (38).

En fait, très certainement, l'utilisation de coordonnées semi-logarithmiques ne permettait pas de concrétiser cette erreur, les points, dans chaque cas, s'alignant presque parfaitement.

Nous avons alors fait appel à la méthode de décroissance superficielle, ceci nous obligeant préalablement à connaître le coefficient d'absorption du rayonnement β de ^{89}Sr dans SrTiO_3 .

Lorsque l'on mesure l'absorption des électrons d'un émetteur β présentant un spectre d'énergie donné, on peut construire la courbe :

$$N = N_0 \cdot e^{-\frac{\mu \cdot x}{\rho}}$$

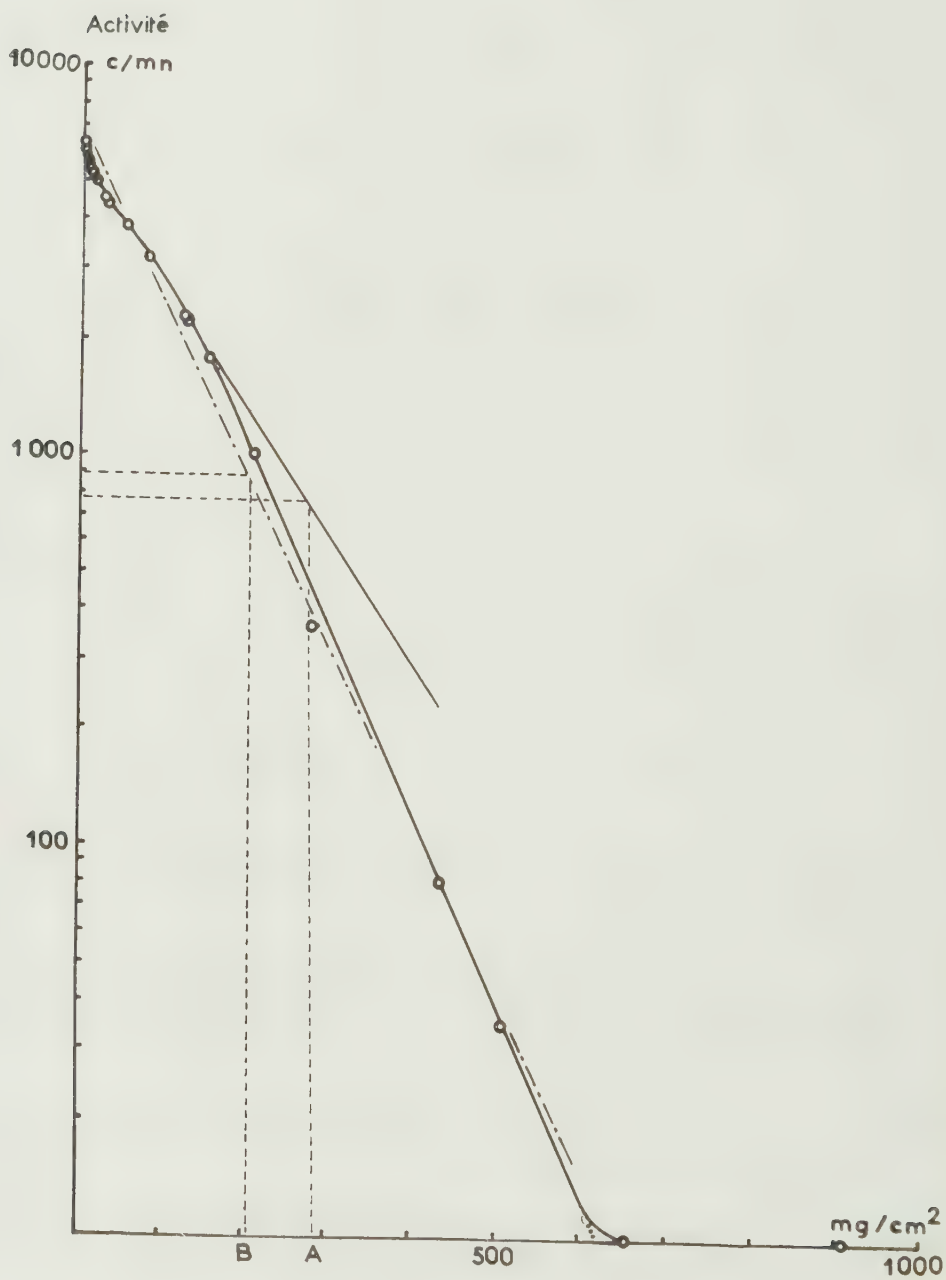


Fig. 22

où $\frac{\mu}{\rho}$ est le coefficient d'absorption massique, x l'épaisseur de l'écran absorbant et N_0 la quantité d'électrons enregistrée au départ (39). Si l'on soustrait le bruit de fond des valeurs N obtenues, on en déduit le parcours maximum extrapolé $R_\beta \cdot \frac{\mu}{\rho}$ et R_β sont fonctions de l'énergie maximum E_0 du rayonnement β considéré.

De nombreuses relations empiriques entre E_0 et R_β ont été données :

Relation de FEATHER (40) : $R_\beta = 0,543 E_0 - 0,160 \text{ g/cm}^2$ ($E_0 > 0,8 \text{ Mev}$)

Relations de GLENDENIN (41): $R_\beta = 0,542 E_0 - 0,133 \text{ g/cm}^2$ ($E_0 > 0,8 \text{ Mev}$)
 $R_\beta = 0,407 E_0^{1,38}$ ($0,15 \leq E_0 < 0,8 \text{ Mev}$)

Relation de FLAMMERSFELD (42): $R_\beta = 0,11 \left(\sqrt{1+22,4 E_0^2} - 1 \right)$ ($0 < E_0 < 3 \text{ Mev}$)

Relation de BLEULER et ZUNTI (43): $R_\beta = 0,571 E_0 - 0,161$ ($E_0 > 1 \text{ Mev}$)

Toutes les énergies sont exprimées en Mev, R_β en g/cm^2 .

La méthode d'autoabsorption simple nous oblige à connaître tout d'abord le coefficient d'autoabsorption μ . Des études préliminaires dans l'aluminium afin de retrouver par la loi de FEATHER l'énergie maximum du rayonnement β de ^{89}Sr , puis une étude systématique de l'absorption de ce rayonnement dans le métatitanate de strontium SrTiO_3 nous donneront la valeur cherchée.

Son exploitation nous permettra de proposer une expression numérique de l'équation d'autodiffusion de ^{89}Sr dans SrTiO_3 .

Il nous a semblé intéressant de regarder comment se comportait un titanate sous-stoechiométrique de la forme SrTiO_x avec $x < 3$.

Ces expériences ont également été conduites suivant la méthode d'autoabsorption simple.

Enfin, pour montrer que la méthode de KRIOUKOV et ZHOUKHOVITSKI reste cependant intéressante dans certains cas, nous avons fait une rapide étude de l'autodiffusion de ^{110}Ag dans l'argent métallique pur en utilisant l'équation proposée dans le précédent chapitre de ce mémoire.

- TABL. A -

l (mg/cm ²)	0,00	1,31	2,73	4,71	7,76	9,89	12,6	14,3	20,8	27,4	28,7
l (microns)	0	5	10	17	29	37	47	53	77	102	106
A (c/mn)	6155	5961	5846	5667	5464	5404	5292	5192	4936	4619	4609

l (mg/cm ²)	54,4	80,3	126	128	153	219	270	316	434	514	656
l (microns)	201	297	467	474	567	811	1000	1170	1607	1904	2430
A (c/mn)	3859	3198	2243	2184	1754	977	363	320	80	35	10

l (mg/cm ²)	906	1242	1655
l (microns)	3356	4600	6130
A (c/mn)	10	10	9

II - DETERMINATION DU COEFFICIENT D'AUTOABSORPTION μ DU RAYONNEMENT β DE ^{89}Sr DANS SrTiO_3 .

a) Mesure de l'énergie maximum du rayonnement β de ^{89}Sr
dans SrTiO_3 .

Nous avons, pour cela, appliqué la loi de FEATHER (40, 44) reliant le parcours maximum extrapolé R_β dans l'aluminium des particules β à l'énergie maximum E_0 de leur spectre :

$$R_\beta (\text{g/cm}^2) = 0,543 E_0 (\text{Mev}) - 0,160$$

ou

$$E_0 (\text{Mev}) = \frac{R_\beta}{0,543} + 0,294$$

On peut supposer que la transmission du rayonnement suit une loi exponentielle (45). Dans ces conditions, si I est l'intensité reçue par le compteur après que le rayonnement ait traversé l'écran et I_0 l'intensité sans écran :

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu x}$$

où μ est le coefficient global d'autoabsorption et x l'épaisseur de la couche absorbante, d'où un parcours moitié $x_{1/2} = \frac{0,693}{\mu}$.

Soit donc μ_{Al} le coefficient d'absorption dans l'aluminium. 25 écrans calibrés d'aluminium, provenant d'une boîte MESCO type E3S, nous ont permis d'obtenir la courbe d'absorption du rayonnement β de ^{89}Sr dans ce métal en utilisant un montage simple.

La source a été rendue aussi ponctuelle que possible en faisant un très petit trou dans son support en plexiglass. Un grain de ^{89}Sr est déposé à l'intérieur sous forme de $^{89}\text{SrCO}_3$ fortement activé. La figure 22 et le tableau A représentent la variation de l'intensité du rayonnement en fonction de l'épaisseur des écrans. On trouve alors :

$$R_\beta = 2,315 \text{ mm}$$

la conversion mg/cm^2 en mm s'effectuant suivant l'expression :

$$\rho \cdot x_{\text{mm}} 10^{-2} = R_\beta (\text{mg/cm}^2)$$

et par suite :

$E_0 = 1,45 \text{ Mev}$, en excellent accord avec la valeur communément adoptée :

$$E_0 = 1,46 \text{ Mev} \quad (46)$$

A la courbe trouvée, on peut en moyenne substituer une droite qui représente une loi exponentielle. En début de courbe (c'est à dire la partie qui nous intéresse), on trouve :

$$x_{1/2} = 0,344 \text{ mm (correspondant à une épaisseur de } 93 \text{ mg/cm}^2\text{)}$$

d'où

$$\mu_{Al} = 20 \text{ cm}^{-1}$$

et, pour l'ensemble de la courbe :

$$x'_{1/2} = 0,259 \text{ mm (correspondant à une épaisseur de } 70 \text{ mg/cm}^2\text{)}$$

d'où

$$\mu'_{Al} = 27 \text{ cm}^{-1}$$

(Les points A et B correspondent aux épaisseurs donnant les valeurs de $3x_{1/2}$ et $3x'_{1/2}$).

b) Détermination du coefficient d'autoabsorption de ^{89}Sr dans SrTiO_3 .

Ce problème présente de nombreuses difficultés. Lorsque l'on écrit :

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu x}$$

la loi d'absorption est supposée exponentielle.

Le rapport du coefficient d'absorption à la densité ρ , appelé coefficient d'absorption massique, est presque indépendant de la nature de l'absorbeur (47). Il varie plus précisément comme le rapport $\frac{Z}{A}$. Ainsi, le nombre d'électrons par unité de masse détermine le pouvoir d'arrêt massique d'une substance pour les particules,

Nous retrouvons cette constatation dans la théorie élaborée par BOHR, BETHE et BLOCH (48) lorsque l'on tient compte de l'énergie perdue par les collisions inélastiques.

Ainsi donc, on pourrait obtenir le coefficient d'absorption moyen μ_M pour tout élément M à partir du coefficient μ_{Al} d'absorption du rayonnement de cet élément dans l'aluminium.

Ceci est loin d'être exact dans la pratique, ce qui explique pourquoi la méthode d'absorption simple n'a pas toujours été utilisée. Cette méconnaissance des caractéristiques d'absorption du rayonnement a conduit de nombreux auteurs à

rechercher des méthodes où μ n'intervienne pas, en particulier la méthode de sectionnement lorsque les valeurs des coefficients de diffusion cherchés sont assez élevées.

Pour l'autodiffusion du fer en phase α par exemple, LEYMONIE (49) a préféré utiliser la méthode de KRIOUKOV et ZHOUKHOVITSKI sur des échantillons de 70 à 100 microns d'épaisseur alors que d'autres chercheurs ont employé des méthodes où intervenait μ mais avec comme traceur le ^{55}Fe émettant uniquement des rayons X, et dont par suite l'absorption du rayonnement suivait une loi purement exponentielle.

En ce qui concerne le rayonnement β auquel nous avons affaire, nous sommes en présence de trois phénomènes :

- l'autoabsorption pure,
- la rétrodiffusion,
- la diffusion générale dans l'ensemble de l'enceinte où l'on mesure l'activité du rayonnement β considéré.

Ce dernier phénomène est difficilement mesurable et, en première approximation, nous n'en tiendrons pas compte. La contribution due à la rétrodiffusion est très importante (50, 51). La bibliographie de MANOUKIAN (52) fait le point des travaux effectués de 1947 à 1962.

MULLER, en analysant ce phénomène dans le cas d'un milieu rétro-diffusant d'épaisseur supérieure ou égale au parcours maximum extrapolé $R\beta$, a montré qu'il était possible de connaître le coefficient de rétrodiffusion k d'un composé dans lequel tous les atomes font partie de la même période : ce pourcentage est égal à la diffusion spécifique de chaque élément multipliée par la fraction pondérale de ce dernier dans le composé étudié. Il généralise cette méthode pour les corps dont les éléments ne sont pas tous de la même période : à partir du concept de numéro atomique relatif $\bar{Z}$ d'un composé de formule $B_n C_m$:

$$\bar{Z} = \frac{n (A_B Z_B) + m (A_C Z_C)}{P}$$

où :

A_B et A_C sont les nombres de masse des éléments B et C.

Z_B et Z_C les numéros atomiques des éléments B et C.

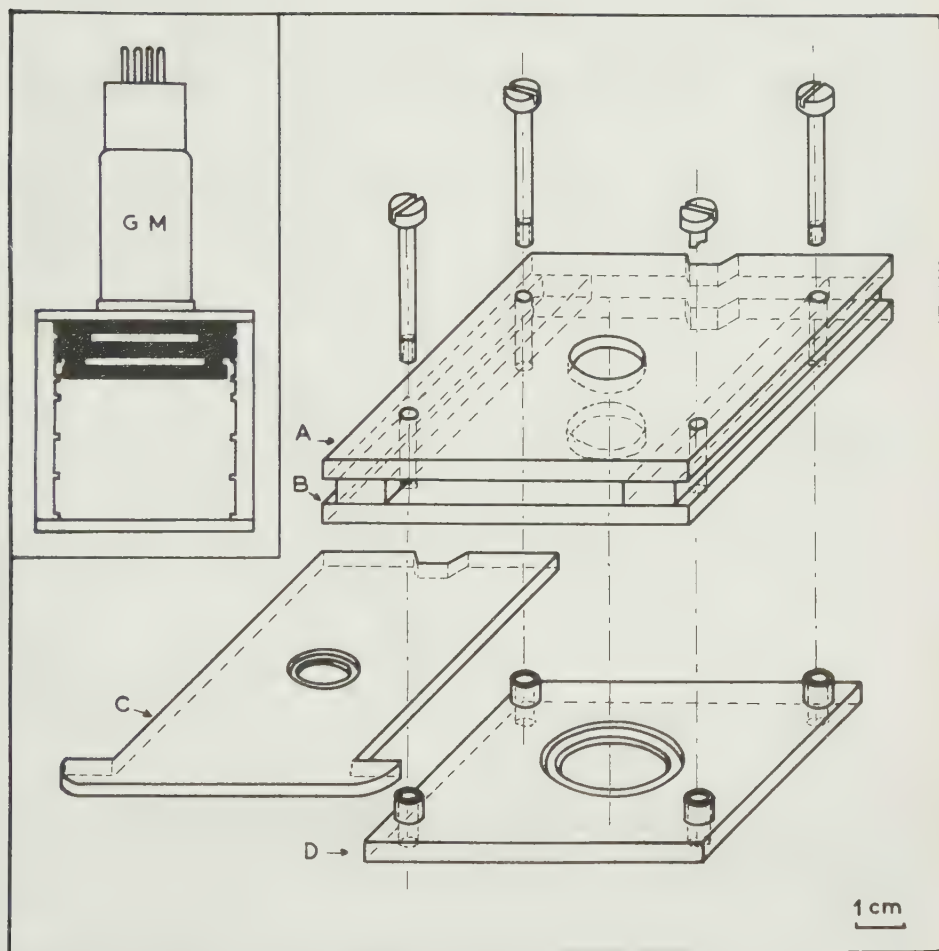
P , la masse moléculaire du composé de formule $B_n C_m$.

On peut considérer le composé $B_n C_m$ comme un élément de numéro atomique $\bar{Z}$ et trouver sur le tableau cité par cet auteur, le pourcentage de rétro-diffusion qui y correspond.

- TABL. B -

l (microns)	0	160	200	250	300	360	400	450	500	550
A (c/mn) total	37135	23664	20324	15630	12459	10778	7926	6223	4994	3813
A (c/mn) sans la rétrodiffusion	28445	18127	15568	11973	9544	8256	6071	4767	3825	2921

l (microns)	600	800	1050	1400	1700	2100
A (c/mn) total	2890	1108	411	270	226	228
A (c/mn) sans la rétrodiffusion	2214	849	315	207	173	175



Dispositif de mesure du coefficient d'absorption μ du rayonnement bêta du ^{89}Sr dans le Titanate de Strontium

Fig. 23

Ainsi, pour le métatitanate de strontium SrTiO_3 :

$$\bar{Z} = \frac{1.88.38 + 1.48.22 + 3.16.8}{184} = 26$$

26 est le numéro atomique du fer. Le pourcentage de rétrodiffusion est de 23,387 % (calculé) et 23,445 % (observé) pour cet élément.

Nous prendrons ce pourcentage égal à 23,4 %. On voit ainsi que ce phénomène est loin d'être négligeable.

Une première approche de la solution du problème est alors d'écrire que la loi d'absorption avec le coefficient μ s'applique pour une couche élémentaire émettant l'intensité de rayonnement direct di tel que :

$$dI = di + k di = (1 + k) di$$

où dI est l'intensité mesurée par le compteur.

(Il serait possible de connaître le coefficient d'absorption vrai en matérialisant à la profondeur x la couche d'élément radioactif et de faire varier cette profondeur x tout en laissant l'épaisseur l de l'échantillon constante).

Nous supposons donc que le rayonnement β de ^{89}Sr dans SrTiO_3 réponde à la loi simple suivante :

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu x}$$

Pour mesurer μ , nous avons utilisé le dispositif (53) représenté par la figure 23.

La plaque D, en plexiglass, porte la source ponctuelle de ^{89}Sr sous forme de carbonate de strontium de forte activité spécifique; cet ensemble est solidaire des écrans A et B par l'intermédiaire de quatre vis traversant le dispositif. Ces écrans possèdent en leur centre un trou de 16 mm de diamètre. Ils sont en duralumin suffisamment épais pour ne rien laisser passer du rayonnement β de ^{89}Sr (cf. $R\beta$ trouvé ci-dessus). Une épaisseur de 3mm a été choisie, conforme à la courbe d'absorption de ce rayonnement dans les écrans calibrés d'aluminium.

Le passeur C, glissant entre A et B, permet d'interchanger les différents écrans de métatitanate de strontium sans modifier la géométrie de l'ensemble.

Nous avons obtenu la courbe (1) représentée sur la figure 24. La courbe (2) ne tient compte que de l'absorption du rayonnement direct : elle est obtenue en divisant par $(1 + k)$ les ordonnées de la courbe (1). Les différentes valeurs sont réunies dans le tableau B.

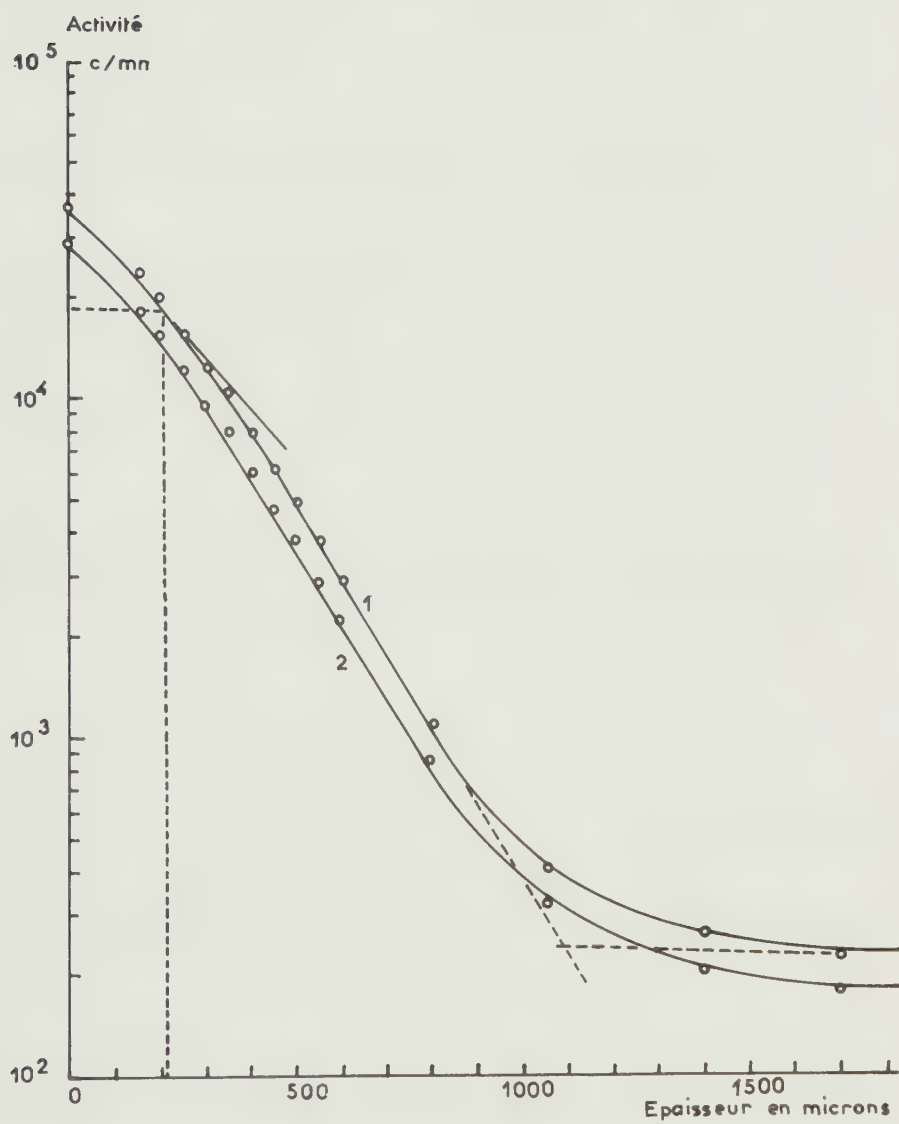


Fig. 24

En définissant un parcours maximum extrapolé par prolongation de la partie moyenne rectiligne de cette courbe jusqu'au point d'intersection avec une droite parallèle à l'axe des abscisses (dont l'ordonnée à l'origine représente le bruit de fond) (54, 55, 56), nous obtenons :

$$R'_{\beta} = 1,070 \text{ mm}$$

Les écrans en métatitanate de strontium ont des épaisseurs allant de 160 à 1800 microns. Leur densité absolue est de 5,06.

En début de courbe, le parcours moitié $x_{1/2}$ est de 210 microns, ce qui donne pour le coefficient d'autoabsorption (ici confondu en première approximation avec le coefficient global d'absorption, tout du moins en ce qui concerne la diffusion à l'intérieur de l'enceinte) :

$$\mu = \frac{0,693}{210} \cdot 4 \cdot 10^{-1} = 33 \text{ cm}^{-1}$$

Remarquons qu'en admettant que le nombre d'électrons par unité de masse détermine le pouvoir d'arrêt massique d'une substance pour les particules β , ainsi que nous l'avons vu précédemment, il est possible d'écrire que :

$$\mu_2 \rho_{Al} \frac{Z}{A} N = \mu_1 \left[P_{O_2} \frac{Z_1}{A_1} + P_{Sr} \frac{Z_2}{A_2} + P_{Ti} \frac{Z_3}{A_3} \right] N$$

où μ_1 et μ_2 sont les coefficients d'absorption du rayonnement de ^{89}Sr dans l'aluminium et SrTiO_3 .

P_{O_2} , P_{Sr} et P_{Ti} sont respectivement les poids d'oxygène, de strontium et de titane dans 1 cm^3 de SrTiO_3 , soit 5,06 g de métatitanate de strontium et N le nombre d'Avogadro.

D'où :

$$\mu_2 \left[2,7 \frac{13}{27} \right] = 20 \left[2,42 \frac{38}{88} + 1,32 \frac{22}{48} + 1,32 \frac{8}{16} \right]$$

Soit :

$$\mu_2 = 35,5 \text{ cm}^{-1}$$

Nous trouvons ainsi un coefficient d'absorption légèrement supérieur. En fait, la rétrodiffusion modifie le spectre, donc la loi d'absorption et ces résultats sont très approximatifs.



Fig. 25

A défaut de connaître la vraie valeur de μ , la valeur 33 cm^{-1} et les équations (8) de la deuxième partie de ce mémoire vont maintenant nous permettre d'étudier la diffusion de ^{89}Sr dans SrTiO_3 .

III - AUTODIFFUSION DE ^{89}Sr DANS SrTiO_3 EN ATMOSPHERE NORMALE -

Pour cette étude, nous avons donc utilisé la méthode de décroissance superficielle en supposant exponentielle la loi de transmission du rayonnement β de ^{89}Sr dans le métatitanate de strontium. Les coefficients de diffusion D_{Sr} sont obtenus à partir de l'expression :

$$I = I_0 . e^{-\mu^2 Dt} \quad \text{erfc } \mu \sqrt{Dt}$$

Les échantillons ont 5 à 8 mm d'épaisseur. Nous avons estimé que la volatilisation entre 1100 °C et 1300 °C au cours du recuit est négligeable, ceci nous permettant de simplifier la technologie de l'appareillage (57, 58, 59).

Afin de diminuer le choc thermique, nous avons, avant chaque expérience, effectué une pré-diffusion de 6 à 8 heures vers 1000 °C. Cette précaution permet d'obtenir une coalescence entre le dépôt et la surface de l'échantillon. (Nous modifions ainsi assez peu les conditions initiales).

Le tableau ci-dessous donne les résultats recherchés :

T		$\frac{1}{T} \cdot 10^4$	$D (\text{cm}^2 \text{s}^{-1})$
(°C)	(°K)		
1136	1409	7,097	$2,4 \cdot 10^{-14}$
1212	1485	6,734	$1,1 \cdot 10^{-13}$
1232	1505	6,644	$1,9 \cdot 10^{-13}$
1261	1534	6,519	$4,0 \cdot 10^{-13}$
1324	1597	6,262	$1,3 \cdot 10^{-12}$

Ils sont portés sur la figure 25 et correspondent à l'équation de diffusion cherchée :

$$D_{\text{Sr}} = 4,0 \cdot e^{-\frac{91.500}{RT}}$$

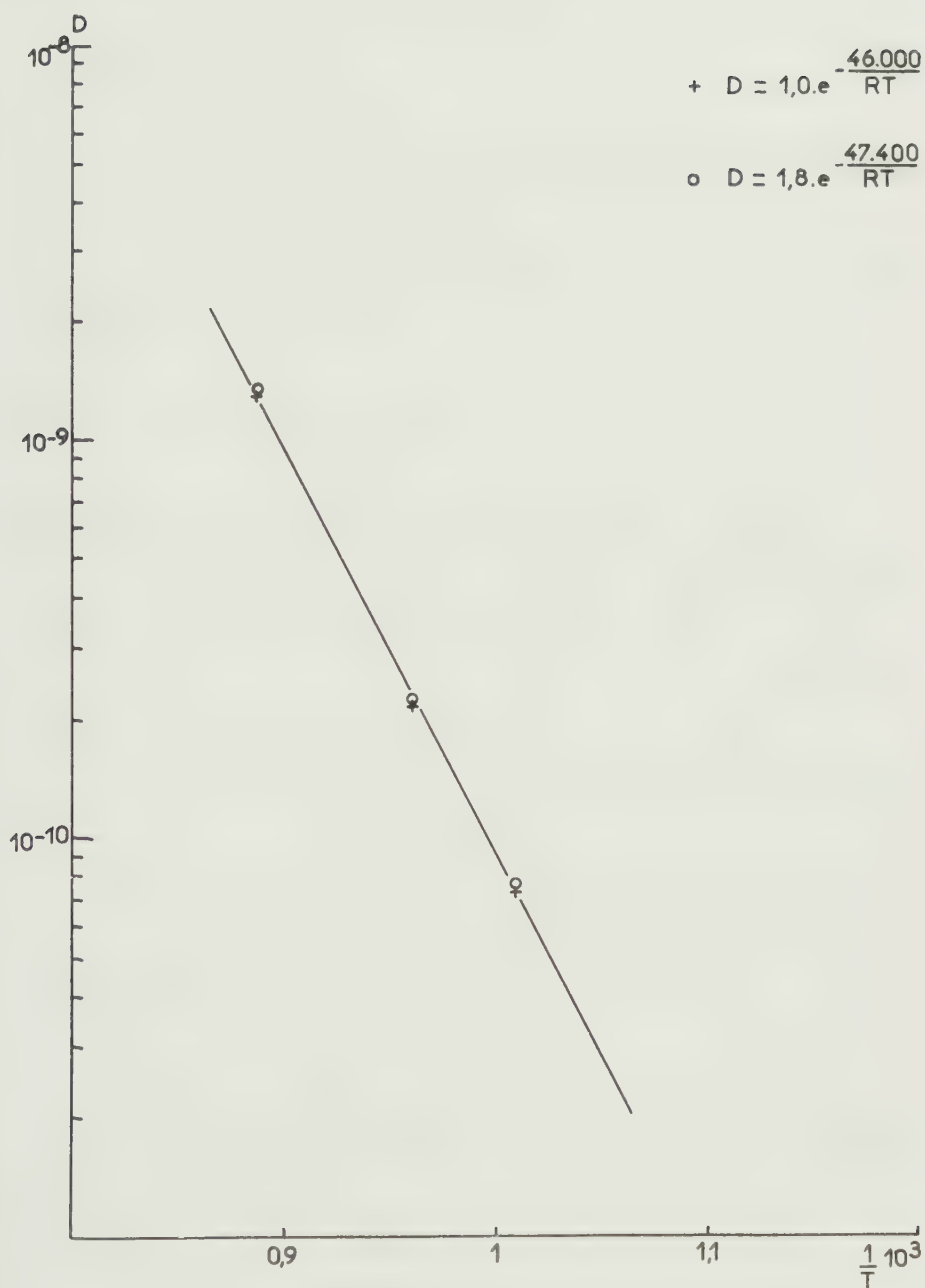


Fig. 26

Les valeurs des coefficients de diffusion montrent, d'après les études précédentes, qu'il est impossible, pour de telles études, d'employer la méthode de KRIOUKOV et ZHOUKHOVITSKI. Les coefficients de diffusion sont trop petits. Il faudrait avoir des épaisseurs extrêmement faibles, soit 50 à 100 microns au maximum et des temps de diffusion très longs.

IV - AUTODIFFUSION DE ^{89}Sr DANS SrTiO_3 EN ATMOSPHERE CONTRO- LEE -

Les échantillons de métatitanate de strontium SrTiO_3 ont été rendus sous-stoechiométriques en deux étapes :

- 1) - Traitement sous un vide moyen de $1 \cdot 10^{-5}$ mm/Hg durant 24 heures à 1000 °C.
- 2) - Traitement sous argon hautement purifié à 1300 °C durant 2 à 3 jours.

Les échantillons présentent alors une couleur bleu très foncé. La sous-stoechiométrie n'intéresse qu'une faible profondeur des céramiques, ce qui rend ainsi très difficile sa mesure par une méthode pondérale.

Seuls des spectres d'absorption permettraient de connaître quantitativement cette non-stoechiométrie.

Les études de diffusion ont été menées comme précédemment. Les valeurs des coefficients d'autodiffusion, trouvées à différentes températures, sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

T		$\frac{1}{T} \cdot 10^4$	D ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
(°C)	(°K)		
1215	1488	6,720	$1,6 \cdot 10^{-13}$
1250	1523	6,566	$2,8 \cdot 10^{-13}$
1301	1574	6,351	$6,6 \cdot 10^{-13}$
1332	1605	6,229	$1,3 \cdot 10^{-12}$

répondant à l'équation de diffusion suivante :

$$D_{Sr} = 2,8 \cdot e^{-\frac{90.500}{RT}}$$

représentée sur la figure 25.

V - AUTODIFFUSION DE ¹¹⁰Ag DANS L'ARGENT METALLIQUE -

Nous avons voulu voir si l'équation de KRIOUKOV et ZHOUKHOVITSKI simplifiée, proposée au chapitre précédent (cf. p. 46) se vérifie expérimentalement.

$$\text{Log} \frac{I_{t_A} - I_{t_B}}{I_{t_n} - I_{t_B}} = m (t_n - t_A)$$

où I_{t_A} , I_{t_n} et I_{t_B} sont les intensités de la face marquée aux temps t_A , t_n et t_B et où m représente le facteur $(\frac{q}{l})^2 D$.

Le dépôt d'argent ¹¹⁰Ag a été effectué électrolytiquement (60, 61). Les conditions expérimentales ont été les suivantes :

a) Bain -

150 cm³ d'une solution comprenant :

Cyanure d'argent : 4 g/l

Cyanure de potassium : 90 g/l

Carbonate neutre de potassium : 20 g/l

¹¹⁰Ag : 30 µC sous forme d'une solution décinormale de nitrate d'argent ¹¹⁰AgNO₃ comprenant 0,5 µC par cm³.

b) Cathode -

Plaque d'argent pur : 30x20x0,1 mm, dégraissée à la vapeur de trichloréthylène et protégée d'un côté par une fine couche de colle scotch.

c) Anode -

Cylindre de 30 mm de hauteur, 35 mm de diamètre, 1 mm d'épaisseur.

d) Electrolyse -

L'intensité de courant est de 4 A/cm^2 ; le dépôt est obtenu non orienté en faisant tourner la cathode à la vitesse de 8 tours/minute, l'électrolyse durant 10 minutes.

e) Etude d'autodiffusion -

Echantillons sous forme de pastilles de 15 mm de diamètre et de 0,1 mm d'épaisseur, obtenues par découpage des plaques préparées comme indiqué ci-dessus.

Les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous :

T		$\frac{1}{T} 10^3$	D ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
(°C)	(°K)		
720	993	1,007	$0,78 \cdot 10^{-10}$
770	1043	0,959	$2,15 \cdot 10^{-10}$
855	1128	0,886 ₍₅₎	$1,3 \cdot 10^{-9}$

répondant à l'équation de diffusion suivante :

$$D = 1,0 \cdot e^{-\frac{46.000}{RT}} \quad (1)$$

représentée par la figure 26.

KRIOUKOV et ZHOUKHOVITSKI avaient proposé comme équation d'autodiffusion :

$$D = 1,8 \cdot e^{-\frac{47.400}{RT}} \quad (2)$$

L'équation actuellement admise (62, 63) pour l'argent polycristallin entre 700 et 925 °C est :

$$D = 0,895 \cdot e^{-\frac{45.900}{RT}} \quad (3)$$

La concordance entre les équations (1) et (3) s'explique du fait que, pour rendre le terme $e^{-m(t_B - t_A)}$ négligeable devant 1, les temps de diffusion furent très grands, donc l'approximation de KRIOUKOV et ZHOUKHOVITSKI au premier terme très acceptable, d'autant plus que l'épaisseur des échantillons était très faible : 100 microns.

- CHAPITRE IV -

-O-O-O-

- DISCUSSION ET CONCLUSION -

Nous avons montré que l'équation proposée par KRIOUKOV et ZHOUKHOVITSKI n'est valable que dans très peu de cas : l'épaisseur l des échantillons doit être la plus faible possible, le coefficient d'absorption μ , le plus petit possible. C'est en réalité le produit μl qu'il faut envisager.

Ainsi, pour $\mu = 33 \text{ cm}^{-1}$, correspondant à l'absorption du rayonnement β de ^{89}Sr dans le métatitanate de strontium SrTiO_3 , et pour $l = 300$ microns, les temps de diffusion doivent être supérieurs à certaines limites calculées à partir du produit mt soit $(\frac{\mu}{1})^2 Dt$, limites difficilement accessibles.

Cependant, dans le cas de l'argent, des mesures précises peuvent être effectuées non seulement par cette méthode mais également à l'aide d'une équation simplifiée proposée à la fin du chapitre II de ce mémoire. Les résultats montrent combien le temps de diffusion doit être préalablement élaboré à partir des données de l et de μ pour que cette méthode soit vraiment utilisée dans les meilleures conditions.

Lorsque l'équation proposée par KRIOUKOV et ZHOUKHOVITSKI ne peut être employée, il faut connaître μ : nous retombons sur les mêmes difficultés que dans la méthode de décroissance superficielle : connaissance précise de μ exigeant une loi de transmission la plus proche possible d'une loi exponentielle et détermination graphique de D .

Pour étudier la diffusion d'un élément chimique dans un corps simple ou composé, il est cependant facile de définir les conditions de validité de la méthode de KRIOUKOV et ZHOUKHOVITSKI. Il suffira en effet de calculer la valeur de l'expression :

$$R = \frac{1 - \exp(-\mu l)}{1 + \exp(-\mu l)} \cdot \frac{\frac{\mu^2}{4} + \frac{\mu^2 l^2}{2}}{\frac{\mu^2}{4} + \frac{\mu^2 l^2}{2}} \exp \left[-3 \left(\frac{\mu}{1} \right)^2 Dt \right]$$

pour une valeur donnée de μ et de l , ainsi qu'une valeur approximative de D . Si ce rapport est très voisin de 0, pour un temps de diffusion acceptable, cette méthode est utilisable.

Ces résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous :

	Inconvénients	Avantages
Méthode de décroissance superficielle	- Connaissance de μ exigeant en toute rigueur une loi de transmission exponentielle. - μ assez grand. - Mesure délicate de I_0 (volatilisation, ...)	- Obtention généralement aisée des échantillons. - Marquage facile.
Méthode de KRIOUKOV et ZHOUKHOVITSKI	- Marquage délicat lorsqu'il est effectué mécaniquement (contamination des bords, ...) - Préparation souvent difficile des lames minces (céramiques, ...)	- Connaissance non obligatoire de μ. - Elimination de l'effet de volatilisation. - Possibilité d'utiliser peu de matière première.
Méthode de KRIOUKOV et ZHOUKHOVITSKI généralisée	- Connaissance de μ. - Produit μl petit. - Marquage parfois délicat. - Préparation souvent difficile des échantillons.	- Elimination de l'effet de volatilisation. - Possibilité d'utiliser peu de matière première. - Emploi plus étendu.

1) - Mécanisme proprement dit .

Les équations proposées :

$$D_{\text{Sr}}(\text{Air}) = 4,0 \cdot e^{-\frac{91.500}{RT}}$$

$$D_{\text{Sr}}(\text{Argon}) = 2,8 \cdot e^{-\frac{90.500}{RT}}$$

peuvent être considérées comme identiques. Une différence de 1000 calories sur Q rentre dans la limite de précision et de plus, elle peut difficilement être interprétée comme une variation de l'énergie de déplacement des défauts et encore moins de l'énergie de formation de ces défauts.

Quant aux D_O , ils restent très voisins, vu la précision de leur détermination.

Nos expériences ont été effectuées entre 1150 et 1350 °C. La température de TAMMAN (64) du métatitanate de strontium est de l'ordre de 900 °C, sa température de fusion étant de 2080 °C (65, 66). On peut estimer qu'au-dessus de cette température, il existe une mobilité suffisante des défauts ponctuels, permettant d'envisager dans notre cas une autodiffusion par lacunes ou par atomes interstitiels.

La diffusion intergranulaire n'étant en général plus prépondérante aux températures élevées, il semble possible de parler ici de diffusion en volume et de l'attribuer aux lacunes de strontium.

(La loi de TAMMAN est empirique mais elle a été très souvent vérifiée. Seule une étude approfondie de l'autodiffusion de ^{89}Sr dans des monocristaux de SrTiO_3 nous permettrait de vérifier expérimentalement cette conclusion.)

La structure de SrTiO_3 est du type pérovskite, cubique faces centrées et a est égal à 3,90 Å (67).

Il en est de même du métatitanate de baryum BaTiO_3 au-dessus de 120 °C, avec a égal à 4,00 Å (68, 69, 70).

Ba et Sr ont presque la même configuration électronique, Ba étant un $6s^2$ et Sr un $5s^2$ (la différence de l'énergie de FERMI est responsable de la différence de taille des rayons ioniques).

Si l'on suppose que nous avons affaire au même mécanisme d'autodiffusion par lacunes cationiques dans le cas de la diffusion de ^{131}Ba dans BaTiO_3 comme dans celle de ^{89}Sr dans SrTiO_3 , les énergies d'activation Q_{Ba} et Q_{Sr} doivent pouvoir être reliées à différentes données structurales ou thermo-physiques des deux métatitanates.

L'énergie d'activation de l'autodiffusion de ^{131}Ba dans BaTiO_3 a été mesurée par VERDUCH (5) en utilisant principalement la méthode dite de contact. Seules les valeurs des coefficients de diffusion relatifs aux hautes températures furent obtenues par décroissance superficielle. Cet auteur donne pour Q_{Ba} la valeur de 89.000 calories. Ainsi :

$$\frac{Q_{\text{Ba}}}{Q_{\text{Sr}}} = \frac{89.000}{91.500} = 0,97$$

Or, puisque Ba et Sr ont une configuration électronique voisine, il y aura une interaction semblable entre le réseau oxygène et les cations Sr^{2+} et Ba^{2+} dans leurs métatitanates respectifs. En première approximation, seule la distance cation-cation interviendrait et serait responsable de la différence des énergies de liaison :

Le rapport $\frac{a_{\text{SrTiO}_3}}{a_{\text{BaTiO}_3}} = 0,97$ (5) se trouve être égal au rapport $\frac{Q_{\text{Ba}}}{Q_{\text{Sr}}}$.

En reprenant le raisonnement effectué sur NaCl par différents auteurs (71, 72) nous savons que, pour un tel cristal de $2n$ ions, l'énergie totale du réseau est :

$$U_0 = - \frac{n \alpha e^2}{R_0} \left(1 - \frac{1}{n'} \right)$$

où α est la constante de MADELUNG, R_0 la distance entre deux ions adjacents et n' une fonction dépendant du facteur de compressibilité, telle que :

$$n' = 1 + \frac{9A R_0^4}{\beta e^2 \alpha}$$

(NAR_0^3 représente le volume d'une mole du solide considéré).

Le rapport $\frac{U_{0\text{BaTiO}_3}}{U_{0\text{SrTiO}_3}}$ sera donc égal au rapport $K = \frac{R_{0\text{SrTiO}_3}}{R_{0\text{BaTiO}_3}}$ soit $K = 0,97$ (5)

Il y a parfaite concordance entre ces différents calculs.

2) - Comparaison avec l'étude théorique de D_0 et de Q (73)

Si Γ est la fréquence de saut d'un atome d'une position à une autre et $\bar{x}^2$ la valeur quadratique moyenne dans un saut, on peut écrire :

$$D = \frac{1}{2} g \Gamma \bar{x}^2 \quad (I)$$

où g est un facteur géométrique, ceci en supposant qu'un saut se fait dans une direction indépendante de la direction du saut précédent, donc qu'il n'y a pas de corrélations. Dans le cas où $\bar{x}^2 = b^2$, b désignant la distance interatomique :

$$D = \frac{1}{2} g \Gamma b^2 \quad (II)$$

S'il y a corrélation :

$$D = \frac{1}{2} g \Gamma b^2 f \quad (III)$$

où f est le facteur de corrélation ($f \leq 1$).

Pour un cristal cubique faces centrées, cette expression peut s'écrire :

$$D = \frac{1}{6} \Gamma b^2 f \quad \text{car, dans ce cas précis, } g = \frac{1}{3} .$$

Prenons $f = 1$

Si ν représente la fréquence de vibration thermique des ions :

$$\Gamma = \nu e^{-\frac{\Delta G}{kT}} \quad (IV)$$

ΔG étant l'énergie nécessaire pour qu'un atome passe d'un état stable à un autre (énergie libre de saut) et k la constante de Boltzmann,

L'expression (IV) devient :

$$D = \frac{1}{6} \nu b^2 \cdot e^{-\frac{\Delta G}{kT}} \quad (V)$$

Or : $\Delta G = U - TS$, où U est l'enthalpie et S l'entropie du système étudié. L'équation (V) s'écrit :

$$D = \frac{1}{6} \nu b^2 \cdot e^{\frac{S}{k}} \cdot e^{-\frac{U}{kT}} \quad (VI)$$

Dans le cas de processus de diffusion par lacunes, il faut qu'une lacune soit présente près de la particule diffusante et l'équation (VI) devient :

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{U_1 + U_2}{kT}} \quad (\text{VII})$$

où U_2 représente l'énergie de déplacement d'une lacune et U_1 l'énergie de formation de cette lacune.

L'expression (VII) est identique à la loi empirique traduisant la 2^e loi de Fick :

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (\text{VIII})$$

a) Calcul de D_0 -

$$D_0 = \frac{1}{6} v b^2 \cdot e^{\frac{S}{k}} \quad (\text{IX})$$

D'après la théorie de ZENER (73), dans le cas précis de nos études, la valeur de D_0 devra être voisine de l'unité.

Il ne nous a pas été possible de trouver une valeur d'après l'expression (IX), mais, si l'on se reporte aux résultats rassemblés par LINDNER (74), les corps tels que les spinelles, type AB_2O_4 , où A est bivalent, présentent des équations de diffusion de l'identité bivalente où D_0 est voisin de l'unité.

On peut, en première approximation, penser qu'il doit en être de même pour les structures pérovskite type ABO_3 .

b) Calcul de Q -

Dans les cristaux métalliques et cubiques faces centrées, on estime que les valeurs de U_1 et de U_2 pour une lacune sont de l'ordre de 1^{er} électron-volt alors qu'elles sont voisines respectivement de 3-4 eV et 0,2-0,3 eV pour un interstitiel.

Ces valeurs augmentent pour des cristaux plus compliqués (74) et Q augmente également avec la charge ionique.

Dans le cas présent où le mécanisme de diffusion est fonction de la formation et du déplacement de lacunes (ce mécanisme étant essentiellement admis pour des cristaux cubiques faces centrées), on peut penser que Q , dans le cas le plus favorable, sera sensiblement égal à 2 eV, soit 46.000 calories, en ce qui concerne les échantillons stoechiométriques. Nous avons trouvé Q voisin de

91.500 calories, donc une valeur proche des énergies d'activation se rapportant à la diffusion des cations bivalents des spinelles dans ces derniers et des cations des oxydes à charge ionique élevée, donc à forte énergie de liaison (74).

Ainsi par analogie, on pourrait penser que U_2 est voisin de 25.000 calories, la différence $U_1 = Q - U_2$ représentant l'énergie de formation des lacunes.

On aurait pu espérer qu'en rendant non stoechiométrique SrTiO_3 U_1 diminuant, Q se serait rapproché de la valeur de l'énergie de déplacement U_2 des lacunes. Il n'en est rien car il s'agit de lacunes de strontium et la différence de 1.000 calories trouvée entre les deux énergies d'activation dans l'air et dans l'argon hautement purifié montre que nous avons affaire à deux mécanismes identiques de diffusion.

En résumé, il est possible d'étendre le champ d'utilisation de la méthode de KRIOUKOV et ZHOUKHOVITSKI. Le produit μl du coefficient d'autoabsorption du rayonnement β utilisé par l'épaisseur de l'échantillon étudié est le principal paramètre limitant l'emploi de l'équation proposée par ces auteurs.

Ces difficultés montrent une nouvelle fois que la méthode dite de sectionnement (75), malgré les nombreux obstacles technologiques que l'on peut rencontrer, reste très avantageuse : différenciation qualitative de la diffusion en volume et de la diffusion volume-joints de grains en construisant la courbe $\text{Log}(C) = f(x^2)$ où C est la concentration de l'identité diffusante à la profondeur x et également, inutilité de connaître μ qui ne rentre dans aucune des fonctions mises en jeu.



BIBLIOGRAPHIE

- (1) P. TURLIER, Thèse, Lyon, 1959.
- (2) P. TURLIER, P. BUSSIERE, Y. TRAMBOUZE et M. PRETTRE, C.R. Acad. Sc., 1960, 250, 1480-1482.
- (3) J.A. HEDVALL "Einführung in die Festkörperchemie", Friedr. Vieweg und Sohn, Braunschweig, 1952, p. 182.
- (4) A.G.C. VERDUCH, Proceedings of the International Symposium of the Reactivity of Solids, Gottenburg, 1954, 1, 207.
- (5) A.G.C. VERDUCH, Anales de Fidafologia y Fisiologia Vegetal, 1953, 12, 387.
- (6) P. TURLIER, P. BUSSIERE et M. PRETTRE, C.R. Acad. Sc., 1960, 250, 1649-1650.
- (7) S.N. KRIOUKOV et A.A. ZHOUKHOVITSKI, Dokl. Akad. Naouk. SSSR, 1953, 90, 379.
- (8) Y.I. GORINA, A.M. KACHTANOVA, G.V. MAXIMOVA et G.U. SKANAVI, Kristallographiya SSSR, 1961, 6, 473-474.
- (9) W.S. CLABAUGH, E.M. SWIGGARD and R. GILCHRIST, Journal of Research of the National Bureau of Standards, 1956, 56, 5, 289-290.
- (10) P. PASCAL, "Nouveau Traité de Chimie Minérale", Masson et Cie Ed., Paris, 1958, IV, p.728.
- (11) J. LONG, Thèse, Lyon, 1964.
- (12) C. BILLY, Ann. Chim., 1921, 86, 7.
- (13) Methods for Emission Spectrochemical Analysis, American Society for Testing Materials, Philadelphia, 1957, p. 348.
- (14) P. PASCAL, "Nouveau Traité de Chimie Minérale", Masson et Cie Ed., Paris, 1963, IX, p.96.
- (15) R.L. HEATH "Scintillation Spectrometry Gamma-Ray Spectrum Catalogue", Phillips Petroleum Co. Atomic Energy Division Idaho Falls, Idaho, 1957.
- (16) L. SALMON, "Gamma Ray Spectroscopy applied to Radioactivation Analysis", Atomic Energy Research Establishment, Harwell, Berkshire, 1959.

- (17) L. EYRAUD, Thèse, Lyon, 1956.
- (18) R.B. DEAN, "Modern Colloids", D. Van Nostrand Company, Inc., New-York, 1948, p. 165.
- (19) M. COURTOIS, Thèse, Lyon, 1960.
- (20) H. SACHSE, "Les Ferroélectriques", Dunod, Paris, 1958, p. 13.
- (21) R. CASTAING, Thèse, Paris, 1947.
- (22) F. JUILLET, Thèse, Lyon, 1961.
- (23) R.W.G. WYCKOFF, "Cristal Structure", Interscience Publishers Inc., New-York, 1948, Chapt. VII, tables pp12, 12a.
- (24) A.V. SHUBNIKOV, I.S. ZHELUDEV, V.P. KONSTANTINOVA et I.M. SILVESTROVA, "Etude des textures piézoélectriques", Dunod, Paris, 1958, p. 109.
- (25) C.D. HODGMAN, R.C. WEAST, et S.M. SELBY, "Handbook of Chemistry and Physics", Chemical Rubber Publishing Co, Cleveland, Forty-Second Edition, 1960-1961, p. 3393.
- (26) D.R. LOVEJOY, "Temperatures Scales above 1000 °C", P.A.C., Vol, 5, Ns 3-4, 18, p. 575.
- (27) A.R. SATTler, Nuclear Physics, (NL), 1962, 36 (4), 648-651.
- (28) R. LAMOTTE et P. LE BAUD, Rapport CEA, 1959, N° 1340.
- (29) C. FRIEDLANDLER et J.W. KENNEDY, "Chimie Nucléaire et Radiochimie", Dunod, Paris, 1960, p. 285.
- (30) R. GUILLIEN, Physique Nucléaire appliquée, 1960, p. 166.
- (31) K. SIEGBAHN, "Bêta and Gamma Ray Spectroscopy", North-Holland, Publishing Compagny, Amsterdam, 1955, p. 826.
- (32) G. HEVESY et H.A.C. MAC KAY, Trans. Farad. Soc., 1938, 34, 841.
- (33) J. STEIGMAN, W. SHOCKLEY et F.C. NIX, Physic. Rev., 1939, 56, 13.
- (34) A.C. WAHL, "Radioactivity applied to Chemistry", John Wiley and Sons Inc., New-York, Chapman and Hall, Lmt, London, 1951, p. 74.
- (35) l.c. (34), p. 509.
- (36) J. CRANK, "Mathematics of Diffusion", Oxford at the Clarendon Press, 1957, p. 16.
- (37) J.P. RENOUF, P. FOUILLOUX et P. BUSSIÈRE, C.R. Acad. Sc., 1963, 256, 3290-3291.
- (38) C. WERT and C. ZENER, Phys. Rev., 1949, 76, 1169.

- (39) J.M. CORK, "Radioactivité et Physique Nucléaire", Dunod, Paris, 1960, p. 173-174.
- (40) N. FEATHER, Proc. Camb. Phil. Soc., 1938, 34, 599.
- (41) L.E. GLENDENIN, Nucleonics, 1948, 2, 12.
- (42) A. FLAMMERSFELD, Naturw., 1946, 33, 280.
- (43) O. BLUNCK and S. LEISEGANG, Z. Physik, 1950, 128, 500.
- (44) L. DADDI and V. D'ANGELO, Inter. J. Appl. Rad. Isot., 1963, 14, 7, 341.
- (45) l.c. (39), p. 203.
- (46) D. STROMINGER, J.M. HOLLANDER, and G.T. SEABORG, Reviews of Modern Physics, American Physical Society, 1958, 30, 2, II, 660.
- (47) l.c. (29), p. 9.
- (48) l.c. (31), p. 285.
- (49) C. LEYMONIE, Métaux, Corrosion, Industries, 1960, 414, 45-65.
- (50) G.C. SNYMAN et C.G. CLAYTON, Inter. J. Appl. Rad. Isot., 1963, 14, 4, 183.
- (51) R.H. MÜLLER, Anal. Chem., 1957, 29, 6, 969-975.
- (52) P. MANOUKIAN, "La rétrodiffusion des particules β ", Bibliographie CEA, 1962, N° 30.
- (53) l.c. (31), p. 20.
- (54) M. HAISSINSKY, "La chimie Nucléaire et ses applications", Masson, Paris, 1957, p. 271.
- (55) J. SHARPE et D. TAYLOR, "Mesure et Détection des Rayonnements Nucléaires", Dunod, Paris, 1958, 74-84.
- (56) l.c. (30), p. 286-289.
- (57) C. LEYMONIE et P. LACOMBE, Métaux, Corrosion, Industries, 1955, 358, 238.
- (58) R. LINDER, Journ. Chem. Soc., 1949, 2, S 395.
- (59) F.S. BUFFINGTON, I.D. BAKALAR et M. COHEN, "The Physics of Powder Metallurgy", W.E. Kingston Ed., Mac Graw Hill, New-York, 1951.
- (60) D.N. SUNDERMAN and C.W. TOWNLEY, "The Radiochemistry of Silver", National Academy of Sciences, National Research Council, Washington, 1961.
- (61) J. SALAUZE, "Traité de Galvanoplastie", Dunod, Paris, 1956, p. 395.
- (62) W.C. JOHNSON, Met. Techn., publ., 1941, N 1272, 1.

- (63) P.G. SHEWMON, "Diffusion in Solids", Mac Graw Hill Book Company, Inc, New-York, 1963, p. 165.
- (64) G. TAMMAN, Z. Anorg. Chem., 1925, 149, 21.
- (65) "Single Crystals : Strontium titanate, Rutile", National Lead Company, 1963.
- (66) Research Laboratory, National Lead Company, Titanium Division, South Amboy, N.J.
- (67) l.c. (10).
- (68) H.D. MEGAW, "Ferroelectricity in Crystals", Methuen and Co LTD, 1957, p. 58.
- (69) l.c. (10), p. 923.
- (70) l.c. (20), p. 118.
- (71) M.J. SINNOTT, "The Solid State for Engineers", John Wiley and Sons Inc., New-York, London, 1961, p. 143.
- (72) C. KITTEL, "Introduction à la Physique de l'Etat Solide", Dunod, Paris, 1958, p. 72.
- (73) l.c. (63), p. 40.
- (74) R. LINDNER, Second United Nations Int. Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy A-Conf. 15, Sweden 23.05.68, p. 167.
- (75) C. LEYMONIE, "Les Traceurs Radioactifs en Métallurgie Physique", Dunod, Paris, 1960, p. 53.



T. I.

x	erf x	1 - erf x	x^2	$e^{x^2} (1 - \text{erf } x)$	$\frac{A}{A_0}$
0	0	1,0000	0	1,0000	0,5000
0,05	0,0564	0,9436	$25 \cdot 10^{-4}$	0,9460	0,4730
0,1	0,1125	0,8875	10^{-2}	0,8965	0,4482 +
0,15	0,1680	0,8320	$225 \cdot 10^{-4}$	0,8509	0,4254 +
0,2	0,2227	0,7773	$4 \cdot 10^{-2}$	0,8090	0,4045
0,25	0,2763	0,7237	$625 \cdot 10^{-4}$	0,7703	0,3851 +
0,3	0,3286	0,6714	$9 \cdot 10^{-2}$	0,7346	0,3673
0,35	0,3794	0,6206	0,1225	0,7015	0,3507 +
0,4	0,4284	0,5716	0,1600	0,6708	0,3354 +
0,45	0,4755	0,5245	0,2025	0,6423	0,3211 +
0,5	0,5205	0,4795	0,2500	0,6157	0,3078 +
0,55	0,5633	0,4367	0,3025	0,5909	0,2954 +
0,6	0,6038 +	0,3962	0,3600	0,5678	0,2839
0,65	0,6420	0,3580	0,4225	0,5462	0,2731
0,7	0,6778	0,3222	0,4900	0,5259	0,2629 +
0,75	0,7110 +	0,2889	0,5625	0,5069	0,2534 +
0,8	0,7421	0,2579	0,6400	0,4891	0,2445 +
0,85	0,7707	0,2293	0,7225	0,4723	0,2361 +
0,9	0,7969	0,2031	0,8100	0,4565	0,2282 +
0,95	0,8209	0,1791	0,9025	0,4416	0,2208

T. I.

x	erf x	1 - erf x	x^2	$e^{x^2}(1-\text{erf } x)$	$\frac{A}{A_0}$
1,0	0,8427	0,1573	1,0000	0,4276	0,2138
1,1	0,8802	0,1198	1,2100	0,4017	0,2008 +
1,2	0,9103	0,0897	1,4400	0,3785	0,1892 +
1,3	0,9340	0,0660	1,6900	0,3576	0,1788
1,4	0,9523	0,0477	1,9600	0,3387	0,1693 +
1,5	0,9661	0,0339	2,2500	0,3216	0,1608
1,6	0,9763	0,0237	2,5600	0,3060	0,1530
1,7	0,9838	0,0162	2,8900	0,2917	0,1458 +
1,8	0,9891	0,0109	3,2400	0,2786	0,1393
1,9	0,9928	0,0072	3,6100	0,2665	0,1332 +
2,0	0,9953	0,0047	4,0000	0,2554	0,1277
2,1	0,9970	0,0030	4,4100	0,2451	0,1225 +
2,2	0,9981	0,0019	4,8400	0,2356	0,1178
2,3	0,9988 +	0,0012	5,2900	0,2267	0,1133 +
2,4	0,9993	0,0007	5,7600	0,2185	0,1092 +
2,5	0,9996	0,0004	6,2500	0,2108	0,1054
2,6	0,9998	0,0002	6,7600	0,2036	0,1018
2,7	0,9999	0,0001	7,2900	0,1969	0,0984 +
2,8	0,9999	0,0001	7,8400	0,1905	0,0952 +
2,9	0,9999 +	0,0001	8,4100	0,1846	0,0923
3,0	1,0000	0,0000	9,0000	0,1790	0,0895

$\mu = 33 \text{ cm}^{-1}$

T. II.

1	10^{-2}	$1, 1 \cdot 10^{-2}$	$1, 2 \cdot 10^{-2}$	$1, 3 \cdot 10^{-2}$	$1, 4 \cdot 10^{-2}$
μl	0,330	0,363	0,396	0,429	0,462
μl^2	0,1089	0,1318	0,1568	0,1840	0,2134
$\exp(-\mu l)$	0,7189	0,6957	0,6730	0,6512	0,6301
$1 + \exp(-\mu l)$	1,7189	1,6957	1,6730	1,6512	1,6301
$1 - \exp(-\mu l)$	0,2811	0,3043	0,3270	0,3488	0,3699
$\frac{1 + \exp(-\mu l)}{1 - \exp(-\mu l)}$	6,115	5,572	5,116	4,734	4,407
$1^2 + \mu l^2$	9,969	9,992	10,017	10,044	10,073
$4^2 + \mu l^2$	39,549	39,572	39,597	39,624	39,653
$9^2 + \mu l^2$	88,849	88,872	88,897	88,924	88,953
$16^2 + \mu l^2$	157,869	157,892	157,917	157,944	157,973
$2\mu l^2$	0,2178	0,2636	0,3136	0,3680	0,4268
$2\mu l^2 \frac{1 + \exp(-\mu l)}{1 - \exp(-\mu l)}$	1,332	1,469	1,604	1,742	1,881
K	0,134	0,147	0,160	0,173	0,187
K'	0,0055	0,0067	0,0079	0,0093	0,0108
K''	0,0150	0,0165	0,0180	0,0196	0,0211
K'''	0,0014	0,0017	0,0020	0,0023	0,0027

$$\mu = 33 \text{ cm}^{-1}$$

T. II.

1	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$
$\mu 1$	0,495	0,528	0,561	0,594	0,627
$\mu \frac{2^2}{1^2}$	0,2450	0,2788	0,3147	0,3528	0,3931
$\exp(-\mu 1)$	0,6095	0,5898	0,5707	0,5521	0,5342
$1 + \exp(-\mu 1)$	1,6095	1,5898	1,5707	1,5521	1,5342
$1 - \exp(-\mu 1)$	0,3905	0,4102	0,4293	0,4479	0,4658
$\frac{1 + \exp(-\mu 1)}{1 - \exp(-\mu 1)}$	4,122	3,876	3,659	3,465	3,294
$\eta^2 + \mu \frac{2^2}{1^2}$	10,105	10,139	10,175	10,213	10,253
$4\eta^2 + \mu \frac{2^2}{1^2}$	39,685	39,719	39,755	39,793	39,833
$9\eta^2 + \mu \frac{2^2}{1^2}$	88,985	89,019	89,055	89,093	89,133
$16\eta^2 + \mu \frac{2^2}{1^2}$	158,005	158,039	158,075	158,113	158,153
$2 \mu \frac{2^2}{1^2}$	0,4900	0,5576	0,6294	0,7056	0,7862
$2 \mu \frac{2^2}{1^2} \frac{1 + \exp(-\mu 1)}{1 - \exp(-\mu 1)}$	2,020	2,161	2,303	2,445	2,590
K	0,200	0,213	0,226	0,239	0,253
K'	0,0123	0,0140	0,0158	0,0177	0,0197
K''	0,0227	0,0243	0,0259	0,0274	0,0291
K'''	0,0031	0,0035	0,0040	0,0045	0,0050

T. II.

$$\mu = 33 \text{ cm}^{-1}$$

1	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$
$\mu 1$	0,660	0,693	0,726	0,759	0,792
$\mu^2 1^2$	0,4356	0,4802	0,5271	0,5761	0,6273
$\exp(-\mu 1)$	0,5169	0,5001	0,4838	0,4682	0,4529
$1 + \exp(-\mu 1)$	1,5169	1,5001	1,4838	1,4682	1,4529
$1 - \exp(-\mu 1)$	0,4831	0,4999	0,5162	0,5318	0,5471
$\frac{1 + \exp(-\mu 1)}{1 - \exp(-\mu 1)}$	3,140	3,001	2,874	2,761	2,656
$11 + \mu^2 1^2$	10,296	10,340	10,387	10,436	10,487
$41 + \mu^2 1^2$	39,876	39,920	39,967	40,016	40,067
$91 + \mu^2 1^2$	89,176	89,220	89,267	89,316	89,367
$161 + \mu^2 1^2$	158,960	158,240	158,287	158,336	158,387
$2 \mu^2 1^2$	0,8712	0,9604	1,0542	1,1522	1,2546
$2 \mu^2 1^2 \frac{1 + \exp(-\mu 1)}{1 - \exp(-\mu 1)}$	2,736	2,882	3,030	3,181	3,332
K	0,266	0,279	0,292	0,305	0,318
K'	0,0218	0,0241	0,0264	0,0288	0,0313
K''	0,0307	0,0323	0,0339	0,0356	0,0373
K'''	0,0055	0,0061	0,0067	0,0073	0,0080

$\mu = 33 \text{ cm}^{-1}$

Т. II.

1	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$2,9 \cdot 10^{-2}$
μl	0,825	0,858	0,891	0,924	0,957
μl^2	0,6806	0,7362	0,7939	0,8538	0,9158
$\exp(-\mu l)$	0,4382	0,4240	0,4102	0,3969	0,3841
$1 + \exp(-\mu l)$	1,4382	1,4240	1,4102	1,3969	1,3841
$1 - \exp(-\mu l)$	0,5618	0,5760	0,5898	0,6031	0,6159
$\frac{1 + \exp(-\mu l)}{1 - \exp(-\mu l)}$	2,560	2,472	2,391	2,316	2,247
$\mu^2 + \mu l^2$	10,541	10,596	10,654	10,714	10,776
$4\mu^2 + \mu l^2$	40,121	40,176	40,234	40,294	40,356
$9\mu^2 + \mu l^2$	89,421	89,476	89,534	89,594	89,656
$16\mu^2 + \mu l^2$	158,441	158,496	158,554	158,614	158,676
$2\mu l^2$	1,3612	1,4724	1,5878	1,7076	1,8316
$2\mu l^2 \frac{1 + \exp(-\mu l)}{1 - \exp(-\mu l)}$	3,485	3,640	3,796	3,955	4,116
K	0,331	0,344	0,356	0,369	0,382
K'	0,0339	0,0366	0,0395	0,0424	0,0454
K''	0,0390	0,0407	0,0424	0,0441	0,0459
K'''	0,0086	0,0093	0,0100	0,0108	0,0115

Т. II.

$\mu = 33 \text{ cm}^{-1}$

1	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$
μl	0,990	1,023	1,056	1,089	1,122
$\mu^2 l^2$	0,9801	1,0465	1,1151	1,1859	1,2589
$\exp(-\mu l)$	0,3715	0,3595	0,3479	0,3366	0,3256
$1 + \exp(-\mu l)$	1,3715	1,3595	1,3479	1,3366	1,3256
$1 - \exp(-\mu l)$	0,6285	0,6405	0,6521	0,6634	0,6744
$\frac{1 + \exp(-\mu l)}{1 - \exp(-\mu l)}$	2,182	2,123	2,067	2,015	1,966
$4\mu^2 + \mu^2 l^2$	10,840	10,907	10,975	11,046	11,119
$4\mu^2 + \mu^2 l^2$	40,420	40,487	40,555	40,626	40,699
$9\mu^2 + \mu^2 l^2$	89,720	89,787	89,855	89,926	89,999
$16\mu^2 + \mu^2 l^2$	158,740	158,807	158,875	158,946	159,019
$2\mu^2 l^2$	1,9602	2,0930	2,2302	2,3718	2,5178
$2\mu^2 l^2 \frac{1 + \exp(-\mu l)}{1 - \exp(-\mu l)}$	4,277	4,443	4,610	4,779	4,950
K	0,395	0,407	0,420	0,433	0,444
K'	0,0485	0,0517	0,0550	0,0584	0,0619
K''	0,0477	0,0495	0,0513	0,0531	0,0550
K'''	0,0123	0,0132	0,0140	0,0149	0,0158

Т. II.

$\mu = 33 \text{ cm}^{-1}$

1	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$3,6 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$	$3,9 \cdot 10^{-2}$
μ	1,155	1,188	1,221	1,254	1,287
μ^2	1,3340	1,4113	1,4908	1,5725	1,6564
$\exp(-\mu)$	0,3151	0,3049	0,2949	0,2854	0,2761
$1 + \exp(-\mu)$	1,3151	1,3049	1,2949	1,2854	1,2761
$1 - \exp(-\mu)$	0,6849	0,6951	0,7051	0,7146	0,7239
$\frac{1 + \exp(-\mu)}{1 - \exp(-\mu)}$	1,920	1,877	1,836	1,799	1,763
$\mu^2 + \mu^2$	11,194	11,271	11,351	11,433	11,516
$4\mu^2 + \mu^2$	40,774	40,851	40,931	41,013	41,096
$9\mu^2 + \mu^2$	90,074	90,151	90,231	90,313	90,396
$16\mu^2 + \mu^2$	159,094	159,171	159,251	159,333	159,416
$2\mu^2$	2,6680	2,8226	2,9816	3,1450	3,3128
$2\mu^2 \frac{1+\exp(-\mu)}{1-\exp(-\mu)}$	5,123	5,298	5,474	5,658	5,840
K	0,458	0,470	0,482	0,495	0,507
K'	0,0654	0,0691	0,0728	0,0767	0,0806
K''	0,0569	0,0588	0,0607	0,0626	0,0646
K'''	0,0168	0,0177	0,0187	0,0197	0,0208

$$\mu = 33 \text{ cm}^{-1}$$

T. II.

1	$4,0 \cdot 10^{-2}$	$4,1 \cdot 10^{-2}$	$4,2 \cdot 10^{-2}$	$4,3 \cdot 10^{-2}$	$4,4 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-2}$
$\mu 1$	1,320	1,353	1,386	1,419	1,452	1,485
$\mu 1^{2,2}$	1,7424	1,8306	1,9210	2,0136	2,1083	2,2052
$\exp(-\mu 1)$	0,2671	0,2585	0,2501	0,2419	0,2341	0,2265
$1+\exp(-\mu 1)$	1,2671	1,2585	1,2501	1,2419	1,2341	1,2265
$1-\exp(-\mu 1)$	0,7329	0,7415	0,7499	0,7581	0,7659	0,7735
$\frac{1+\exp(-\mu 1)}{1-\exp(-\mu 1)}$	1,729	1,697	1,667	1,638	1,611	1,586
$4\mu 1^{2,2}$	11,602	11,691	11,781	11,874	11,968	12,065
$4\mu 1^{2,2}$	41,182	41,271	41,361	41,454	41,548	41,645
$9\mu 1^{2,2}$	90,482	90,471	90,661	90,754	90,848	90,945
$16\mu 1^{2,2}$	159,502	159,591	159,681	159,774	159,868	159,965
$2\mu 1^{2,2}$	3,4848	3,6612	3,8420	4,0272	4,2166	4,4104
$2\mu 1^{2,2} \frac{1+\exp(-\mu 1)}{1-\exp(-\mu 1)}$	6,025	6,213	6,405	6,597	6,793	6,995
K	0,519	0,531	0,544	0,556	0,568	0,580
K'	0,0846	0,0887	0,0929	0,0971	0,1015	0,1059
K''	0,0666	0,0686	0,0706	0,0727	0,0748	0,0769
K'''	0,0218	0,0229	0,0241	0,0252	0,0264	0,0276

T. III.

mt	0,00	0,05	0,10	0,15	0,20
exp (-mt)	1,000	0,951	0,905	0,861	0,819
K exp (-mt)	0,390	0,371	0,353	0,336	0,319
4mt	0,00	0,20	0,40	0,60	0,80
exp (-4mt)	1,000	0,819	0,670	0,549	0,449
K'exp (-4mt)	0,048	0,039	0,032	0,026	0,021
9mt	0,00	0,45	0,90	1,35	1,80
exp (-9mt)	1,000	0,638	0,406	0,259	0,165
K''exp (-9mt)	0,047	0,030	0,019	0,012	0,008
16mt	0,00	0,80	1,60	2,40	3,20
exp (-16mt)	1,000	0,449	0,202	0,091	0,041
K'''exp (-16mt)	0,012	0,005	0,002	0,001	0,0005
K exp (-mt)+K''exp (-9mt)	0,437	0,401	0,372	0,348	0,327
1+K'exp(-4mt)+K'''exp(-16mt)	1,060	1,044	1,034	1,027	1,021
$\frac{l_1 - l_2}{l_1 + l_2} = y_4$	0,412	0,385	0,360	0,339	0,320
K exp (-mt) = y_1	0,390	0,371	0,353	0,336	0,319
K exp (-mt)	0,390	0,371	0,353	0,336	0,319
1+K'exp (-4mt)	1,048	1,039	1,032	1,026	1,021
$\frac{l_1 - l_2}{l_1 + l_2} = y_2$	0,372	0,357	0,342	0,327	0,312
K exp(-mt)+K''exp(-9mt)	0,437	0,401	0,372	0,348	0,327
1+K'exp (-4mt)	1,048	1,039	1,032	1,026	1,021
$\frac{l_1 - l_2}{l_1 + l_2} = y_3$	0,417	0,386	0,360	0,339	0,320

T. III.

mt	0, 25	0, 30	0, 35	0, 40	0, 45
exp (-mt)	0, 779	0, 741	0, 705	0, 670	0, 638
K exp (-mt)	0, 304	0, 289	0, 275	0, 261	0, 249
4mt	1, 00	1, 20	1, 40	1, 60	1, 80
exp (-4mt)	0, 368	0, 301	0, 246	0, 202	0, 165
K' exp (-4mt)	0, 017	0, 014	0, 012	0, 010	0, 008
9mt	2, 25	2, 70	3, 15	3, 60	4, 05
exp (-9mt)	0, 105	0, 067	0, 043	0, 027	0, 017
K''exp (-9mt)	0, 005	0, 003	0, 002	0, 001	0, 0008
16mt					
exp (-16mt)					
K'''exp (-16mt)					
K exp (-mt)+K'' exp (-9mt)					
1+K'exp(-4mt)+K'''exp(-16mt)					
$\frac{l_1 - l_2}{l_1 + l_2} = y_4$					
K exp (-mt) = y_1	0, 304	0, 289	0, 275	0, 261	0, 249
K exp (-mt)	0, 304	0, 289	0, 275	0, 261	0, 249
1+K' exp (-4mt)	1, 017	1, 014	1, 012	1, 010	1, 008
$\frac{l_1 - l_2}{l_1 + l_2} = y_2$	0, 299	0, 285	0, 272	0, 258	0, 247
K exp (-mt)+K''exp (-9mt)	0, 309	0, 292	0, 277	0, 262	0, 2498
1+K'exp (-4mt)	1, 017	1, 014	1, 012	1, 010	1, 008
$\frac{l_1 - l_2}{l_1 + l_2} = y_3$	0, 304	0, 288	0, 274	0, 259	0, 248

T. III.

mt	0, 50	0, 55	0, 60	0, 65	0, 70
exp (-mt)	0, 606	0, 577	0, 549	0, 522	0, 497
K exp (-mt)	0, 236	0, 225	0, 214	0, 204	0, 194
4mt	2, 00	2, 20	2, 40	2, 60	2, 80
exp (-4mt)	0, 135	0, 111	0, 091	0, 074	0, 061
K'exp (-4mt)	0, 006	0, 005	0, 004	0, 0035	0, 003
9mt	4, 50	4, 95	5, 40	5, 85	6, 30
exp (-9mt)	0, 011	0, 007	0, 004	0, 003	0, 002
K''exp (-9mt)	0, 0005	0, 0003	0, 0002	0, 0001	0, 0001
16mt					
exp (-16mt)					
K''' exp (-16mt)					
K exp (-mt)+K''exp (-9mt)					
1+K'exp(-4mt)+K'''exp(-16mt)					
$\frac{l_1 - l_2}{l_1 + l_2} = y_4$					
K exp (-mt) = y_1	0, 236	0, 225	0, 214	0, 204	0, 194
K exp (-mt)	0, 236	0, 225	0, 214	0, 204	0, 194
1+K'exp (-4mt)	1, 006	1, 005	1, 004	1, 0035	1, 003
$\frac{l_1 - l_2}{l_1 + l_2} = y_2$	0, 235	0, 224	0, 213	0, 203	0, 193
K exp(-mt)+K''exp(-9mt)	0, 2365	0, 2253	0, 2142	0, 2041	0, 1941
1+K'exp (-4mt)	1, 006	1, 005	1, 004	1, 0035	1, 003
$\frac{l_1 - l_2}{l_1 + l_2} = y_3$	0, 235	0, 224	0, 213	0, 203	0, 193

T. III.

mt	0,75	0,80	0,85	0,90	0,95	1,00
exp (-mt)	0,472	0,449	0,427	0,407	0,387	0,368
K exp (-mt)	0,184	0,175	0,166	0,159	0,151	0,143
4mt	3,00	3,20	3,40	3,60	3,80	
exp (-4mt)	0,050	0,041	0,033	0,027	0,022	
K'exp (-4mt)	0,0024	0,002	0,0016	0,0013	0,0011	
9mt	6,75	7,20	7,65	8,10	8,55	
exp (-9mt)	0,001	0,0007	0,0004	0,0003	0,0002	
K''exp (-9mt)	0,00005	0,00003	0,00002	0,00001	0,00001	
16mt						
exp (-16mt)						
K''' exp (-16mt)						
K exp (-mt)+K''exp (-9mt)						
1+K'exp(-4mt)+K'''exp (-16mt)						
$\frac{l_1 - l_2}{l_1 + l_2} = y_4$						
K exp (-mt) = y_1	0,184	0,175	0,166	0,159	0,151	
K exp (-mt)	0,184	0,175	0,166	0,159	0,151	
1+K'exp (-4mt)	1,0024	1,0020	1,0016	1,0013	1,0011	
$\frac{l_1 - l_2}{l_1 + l_2} = y_2$	0,183	0,175	0,166	0,159	0,151	
K exp (-mt)+K''exp(-9mt)	0,18405	0,17503	0,16602	0,15901	0,15101	
1+K'exp (-4mt)	1,0024	1,002	1,0016	1,0013	1,0011	
$\frac{l_1 - l_2}{l_1 + l_2} = y_3$	0,183	0,175	0,166	0,159	0,151	

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté.

"LA DIFFUSION INTERGRANULAIRE"

Vu :

Les Membres du Jury,

MM. M. PRETTRE
Ch. EYRAUD
A. SARAZIN
S. J. TEICHNER

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 18 Juin 1964

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université

P. LOUIS

L M D

99, Av. de Saxe, LYON

Dépôt Légal - Juillet 1964

